

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/506668

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年9月18日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/076332 A1

(51) 国際特許分類: B82B 3/00, C25B 3/00, H01L 21/3205, 29/06, 29/66, 29/786, 51/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02713

(22) 国際出願日: 2003年3月7日 (07.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-63400 2002年3月8日 (08.03.2002) JP  
特願2002-63515 2002年3月8日 (08.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人通信総合研究所 (COMMUNICATIONS RESEARCH LABORATORY, INDEPENDENT ADMINISTRATIVE INSTITUTION) [JP/JP]; 〒184-0015 東京都小金井市 貫井北町4-2-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 裕之 (HASEGAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒184-0015 東京都小金井市 貫井北町4-2-1 独立行政法人通信総合研究所内 Tokyo (JP). 久保田 徹 (KUBOTA, Tohru) [JP/JP]; 〒184-0015 東京都小金井市 貫井北町4-2-1 独立行政法人通信総合研究所内 Tokyo (JP). 益子 信郎 (MASHIKO, Shinro) [JP/JP]; 〒184-0015 東京都小金井市

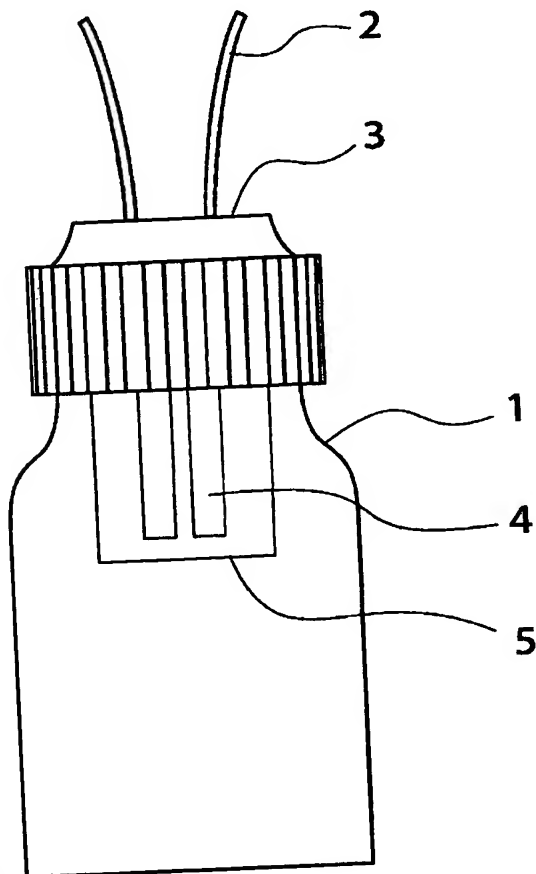
[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION DEVICE AND PRODUCTION METHOD FOR CONDUCTIVE NANO-WIRE

(54) 発明の名称: 導電性ナノワイヤーの製造装置および製造方法

(57) Abstract: A nano-scale molecular aggregate such as a conductive nano-wire is obtained. Specifically, an electrolytic device comprising two electrodes, an electrolyte and an electrolytic cell for holding the two electrodes, wherein the interval between the two electrodes is 1 nm-100  $\mu$ m, the electrolytic cell is allowed to carry the electrolyte containing molecules constituting a molecular aggregate, and a voltage is applied to the two electrodes with the electrolyte and the two electrodes kept in contact with each other to thereby produce a molecular aggregate.

(57) 要約: 本発明は、導電性ナノワイヤーなどナノスケールでの分子集合体を得ることを目的とする。具体的には、2本の電極と、電解液と前記2本の電極とを保持する電解セルとを含み、前記2本の電極の間隔が1nm~100 $\mu$ mであり、前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記2本の電極とが接触した状態で前記2本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置を提供する。



BEST AVAILABLE COPY

WO 03/076332 A1

WO 03/076332 A1



市 貢井北町 4-2-1 独立行政法人通信総合研究所  
内 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI, Hiroshi et al.); 〒  
104-0028 東京都中央区八重洲2丁目8番7号福岡  
ビル9階 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

## 明細書

## 導電性ナノワイヤーの製造装置および製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、ナノワイヤーや針状結晶などの分子集合体の製造方法および装置などに関する。より詳しくは、電解結晶成長法を分子集合体の製造に応用した、導電性ナノワイヤーやナノレベルの針状結晶の製造方法などナノレベルの微小な分子集合体を製造するための電解装置および電解装置の製造方法に関する。

## 10 背景技術

- 分子集合体成長方法、特に単分子集合体を成長させる方法としては、液相エピタキシャル（LPE）法、分子線エピタキシャル（MBE）法、化学輸送（CVT）法、化学気相成長（CVD）法など数多くの方法が提案されている。これらの方法を用いることにより比較的大きな単分子集合体又は単分子集合体膜を得ることができる。また、電気分解反応を利用した結晶育成法である電解法によって結晶を育成する方法が知られている（例えば、実験化学講座12物質の機能性第4版第40ページから第45ページ丸善書店発行）。

- また、日本国特許公開平6-321686号公報には、金属有機酸塩と炭素クラスターを溶解した有機溶媒中で、電解分子集合体成長法によりカソード側で当該化合物の単分子集合体を成長させることを特徴とする、金属原子をドーピングした炭素クラスター化合物の製造方法が記載されている。

- 分子ナノワイヤーを製造する場合には、超高真空中での分子蒸着法や分子ビーム法を用いて製造することが知られていた。また、 dendrimer や閉殻分子を並べて分子ナノワイヤーを製造する方法やカーボンナノチューブを製造する方法が知られていた。

しかしながら、従来の電解法はできるだけ大きな結晶を得ることを目的とするもので、ナノスケールでの分子集合体を得ようとするものではない。また、従来の電解法では、ミリスケール以上の結晶を得るために純度がよい結晶を得ること

は難しいという問題があった。

- また、特開平6-321686号公報に記載の炭素クラスターの製造方法で製造される炭素クラスターも、ミリメートル単位の大きさを持ち、分子レベルで制御したものではない。また、同公報に記載の発明は、より大きな単分子集合体を得ることを目的としたものであり、本発明のようなナノスケールの分子集合体を得ることを目的とするものではない。その結果、同公報に記載の発明は、分子集合体を得るために電解結晶成長法を用いているが、本発明のように電極間の狭い電極を用いたものではなく、ミリレベル又はサブミリレベルの大きさの分子集合体のみが得られる。
- 10 また、超高真空中での分子蒸着法や分子ビーム法を用いてナノワイヤーを製造した場合、真空装置は高価かつ複雑であり、大掛かりな装置を必要とする。また真空を得るためにすら労力を必要とするといった問題があった。超高真空中での分子蒸着法や分子ビーム法では、分子同士、あるいは分子と基板を固定するために分子間、あるいは分子と基板間に例えば水素結合などの相互作用を起こす官能基などを導入しなければならないという問題があった。また、真空中でナノワイヤーを形成した場合、真空を破るとそのナノワイヤーが酸化するなどして物性が大きく変わるという問題があった。従来のナノワイヤー（分子集合体）では、閉殻構造（HOMO（最高被占軌道）に2電子が入った構造）を持つ分子の集合体であり、半占有分子軌道（SOMO）をもつ分子が存在しない結果、電子の移動
- 15 が起こりにくく導電性に乏しいものしか得られないという問題があった。
- 20 さらに、ナノスケールまたはサブマイクロスケールの機能部位を有する電子回路およびそのような電子回路を用いた電子デバイスの提供が求められていた。

#### 発明の開示

- 25 上記課題の少なくともひとつは、以下の発明により解決される。
- （1）2本の電極と、電解液と前記2本の電極とを保持する電解セルとを含み、前記2本の電極の間隔が1nm～100 $\mu$ mであり、前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記2本の電極とが接触した状態で前記2本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置。こ



のように、電極の間隔を微少とすることにより、例えば、導電性ナノワイヤーなどの微少な分子集合体を製造することができる。

- (2) 前記2本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置、または前記2本の電極に供給する電流を制御するための電流制御装置のいずれかまたは両方をさらに備え、前記2本の電極が基板上に形成されることを特徴とする上記
- 5 (1)に記載の分子集合体を製造する電解装置。

- (3) 基板上に設けられ、対向する2本の電極と、電解液と前記基板とを保持する電解セルと、前記2本の電極と連結され、前記2本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、を具備する分子集合体を製造するため電解装置
- 10 であって、前記電解セルは、電解液を保持する電解液保持部と、前記基板を差し込む基板差し込み部とを含み、前記2本の電極は、それぞれの電極の途中に存在し、もう一方の電極方向へ向けた凸部である突起部か、又は前記それぞれの電極の先端にあつて、もう一方の電極方向へ電極が曲げられてなる突起部を有し、前記基板上に設けられた2本の電極の最も近接した部位の間隔は、 $1\text{nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  で
- 15 あり、前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記2本の電極とが接触した状態で前記2本の電極に電流を流すことにより分子集合体を製造する電解装置。

- (4) 前記2本の対向する電極の突起部のうちそれぞれの先端部は、互いに平行に対向するか、またはもう一方の突起部に近接するに従って先細状となつており、前記2本の電極は、絶縁物に覆われた絶縁部分を有し、前記基板差し込み部のうち、基板差し込み部に基板を差し込んだときに基板と接触する部位は、絶縁物により被覆されている上記(3)に記載の分子集合体を製造する電解装置。
- 20

- (5) 基板と、基板上に設けられたゲート電極と、前記ゲート電極を被覆する絶縁層と、前記絶縁層上に設けられた対向する2本の電極と、電解液と前記基板とを保持する電解セルと、前記ゲート電極および2本の電極とにより連結され、
- 25 前記ゲート電極および2本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、を具備する分子集合体を製造するため電解装置であつて、前記電解セルは、電解液を保持する電解液保持部と、前記基板を差し込む基板差し込み部とを含み、前記基板差し込み部のうち、基板差し込み部に基板を差し込んだときに基板と接

触する部位は、絶縁物により被覆されており、前記 2 本の電極は、それぞれの電極の途中に存在し、もう一方の電極方向へ向けた凸部である突起部か、又は前記それぞれの電極の先端にあつて、もう一方の電極方向へ電極が曲げられてなる突起部を有し、前記 2 本の対向する電極の突起部のうちそれぞれの先端部は、互いに平行に対向するか、またはもう一方の突起部に近接するに従つて先細状となつており、前記 2 本の電極は、絶縁物に覆われた絶縁部分を有し、前記基板上に設けられた 2 本の電極の最も近接した部位の間隔は、 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$  であり、前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記 2 本の電極とが接触した状態で前記 2 本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置。

(6) 基板上に設けられ、対向する 2 本の電極と、電解液と前記基板とを保持する電解セルと、前記 2 本の電極と電極線により連結され、前記 2 本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、を具備する分子集合体を製造するため電解装置の製造方法であつて、前記基板上に金属膜を形成する金属膜形成工程と、前記金属膜形成工程で蒸着された金属膜の上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、前記レジスト層形成工程により形成されたレジスト層を所望のパターンに感光させる感光工程と、前記感光工程において感光されたレジスト層を現像する現像工程と、前記現像工程後に残ったレジスト層をマスクとして、金属膜をエッチングするエッチング工程とを含む工程により、間隔が  $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$  である電極を基板上に形成する工程とを含む、前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記 2 本の電極とが接触した状態で前記 2 本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置の製造方法。

(7) 基板上に設けられ、対向する 2 本の電極と、電解液と前記基板とを保持する電解セルと、前記 2 本の電極と電極線により連結され、前記 2 本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、を具備する分子集合体を製造するため電解装置の製造方法であつて、前記基板上に金属膜を形成する金属膜形成工程と、前記金属膜形成工程で蒸着された金属膜の上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、前記レジスト層形成工程により形成されたレジスト層を所望

のパターンに電子線を照射する電子線照射工程と、前記電子線照射工程により電子線を照射されたレジスト層を現像する現像工程と、前記現像工程後に残ったレジスト層をマスクとして、前記金属膜をエッチングするエッチング工程とを含む工程により、間隔が  $1\text{nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  である電極を基板上に形成する工程とを含む、

- 5 前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記 2 本の電極とが接触した状態で前記 2 本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置の製造方法。

- (8) 基板上に設けられ、対向する 2 本の電極と、電解液と前記基板とを保持する電解セルと、前記 2 本の電極と電極線により連結され、前記 2 本の電極に印
- 10 加する電圧を制御するための電圧制御装置と、を具備する分子集合体を製造するため電解装置の製造方法であって、前記基板上に金属膜を形成する金属膜形成工程と、前記金属膜形成工程で蒸着された金属膜の上にフォトリジスト層を形成するフォトリジスト層形成工程と、前記フォトリジスト層形成工程により形成されたフォトリジスト層を所望のパターンに感光させる感光工程と、前記感光工程に
- 15 よって感光されたフォトリジスト層を現像する第 1 の現像工程と、前記第 1 の現像工程後に残ったフォトリジスト層をマスクとして、金属膜をエッチングする第 1 のエッチング工程とを含む工程により、基板上に電極の概形を形成する電極概形形成工程と、前記電極概形形成工程により形成された電極の概形の上に電子線レジスト層を形成する電子線レジスト層形成工程と、前記電子線レジスト層形成工程により形成された電子線レジスト層を所望のパターンに電子線を照射する電子線照射工程と、前記電子線照射工程によって電子線を照射された電子線レジスト層を現像する第 2 の現像工程と、前記第 2 の現像工程後に残った電子線レジスト層をマスクとして、前記金属膜をエッチングする第 2 のエッチング工程とを含む工程により、間隔が  $1\text{nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  である電極を基板上に形成する工程とを含む、
- 20 前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記 2 本の電極とが接触した状態で前記 2 本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置の製造方法。

- (9) 電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、前記電解液と前記 2 本の電極とが接触した状態で前記 2 本の電極に電圧を印加すること

により分子集合体を製造する分子集合体の製造方法であって、前記2本の電極の間隔を、 $1\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$  となるようにする電極調整工程と、前記2本の電極を電解セルに装着する電極装着工程と、前記分子集合体を有機溶剤に溶解させる電解液調整工程と、前記電解セルに電解液を注入する電解液注入工程と、

- 5      (10) 10日以下の間、前記2本の電極に、 $1\text{nA}\sim 1\text{mA}$ の電圧を印加し、前記2本の電極の電位差を $10\text{mV}\sim 20\text{V}$ とする電解工程と、を含む分子集合体の製造方法。

- 10      (10) 印加される電圧が、直流電圧、または交流電圧である(9)に記載の分子集合体の製造方法。この場合、(9)に記載の電位差は、最大電圧を意味することとなる。

(11) 幅が構成分子1個分 $\sim 1\mu\text{m}$ であり、長さが $1\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ であり、 $\pi$ 電子系を持つ有機化合物から成る有機伝導体を構成分子として含む分子集合体。ここで構成分子とは、たとえばフタロシアニン分子などを意味する。

- 15      (12) 分子集合体の伝導度が $1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上である上記(11)に記載の分子集合体。導電性のある分子集合体は、本発明の好ましい分子集合体である。

- 20      (13)  $\pi$ 電子を含む有機伝導体を含む電解液を用い、最も近接した部位の間隔が、 $1\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ である2本の電極から1秒 $\sim 10$ 日間、前記2本の電極の最大電位差を $10\text{mV}\sim 20\text{V}$ とする直流電圧または交流電圧のいずれかまたは両方を前記2本の電極に印加することにより分子集合体を製造する工程を含む、直径が $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ であり、長さが $1\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ である分子集合体を含む導電性ナノワイヤーの製造方法。

(14) 前記 $\pi$ 電子を含む有機伝導体が、フタロシアニンのシアノコバルト錯体である上記(13)に記載の導電性ナノワイヤーの製造方法。

- 25      (15) 前記 $\pi$ 電子を含む有機伝導体が、テトラフェニルホスホニウム・ジシアノコバルト(III)フタロシアニンであり、分子集合体の伝導度が $1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上である上記(13)に記載の導電性ナノワイヤーの製造方法。

(16) 基板上に設けられた対向する2本の電極と、電解液と前記基板とを保持する電解セルと、前記2本の電極とにより連結され、前記2本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、を具備する電解装置を用いた導電性ナノ

- ワイヤーの製造方法であって、前記電解セルは、電解液を保持する電解液保持部と、前記基板を差し込む基板差し込み部とを含み、前記基板差し込み部のうち、基板差し込み部に基板を差し込んだときに基板と接触する部位は、絶縁物により被覆されており、前記2本の電極は、それぞれの電極の途中に存在し、もう一方の電極方向へ向けた凸部である突起部か、又は前記それぞれの電極の先端にあつて、もう一方の電極方向へ電極が曲げられてなる突起部を有し、前記2本の対向する電極の突起部のうちそれぞれの先端部は、互いに平行に対向するか、またはもう一方の突起部に近接するに従って先細状となっており、前記2本の電極は、絶縁物に覆われた絶縁部分を有し、前記基板上に設けられた2本の電極の最も近接した部位の間隔は、 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ であり、前記電解セルに分子集合体を構成する分子であるテトラフェニルホスホニウム・ジシアノコバルト(III)フタロシアニンと、アセトニトリルを含む電解液を保持させ、電解液と前記2本の電極とが接触した状態で、 $0.01\text{秒} \sim 10\text{日間}$ 、前記2本の電極の最大電位差を $10\text{mV} \sim 20\text{V}$ とする直流電圧または交流電圧のいずれかまたは両方を前記2本の電極に印加することにより直径が $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ であり、長さが $1\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ である分子集合体を製造する工程を含む、導電性ナノワイヤーの製造方法。
- (17) 間隔が $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ である部分を有する電子回路の、当該間隔を、 $\pi$ 電子を含む有機伝導体を含む電解液でつなぐ工程と、前記電子回路に電圧を印加し、前記間隔に発生する導電性分子集合体を用いて、前記間隔を連結する工程と、を含む電子回路の製造方法。
- (18) 導電性分子集合体による連結部分を有する電子回路の製造方法であって、間隔が $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ であり、導電性分子集合体により連結される部分を有する電子回路を、 $\pi$ 電子を含む有機伝導体を含む電解液と接触させる工程と、前記間隔に発生する導電性分子集合体を用いて、前記間隔を連結する工程と、を含む電子回路の製造方法。
- (19) 導電性分子集合体による連結部分を有する電子回路の製造方法であって、間隔が分子1個 $\sim 10$ 個分の距離であり、導電性分子集合体により連結される部分を有する電子回路を、 $\pi$ 電子を含む有機伝導体を含む電解液と接触させる工程と、前記間隔に発生する導電性分子集合体を用いて、前記間隔を連結する工程

と、を含む電子回路の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、電解セルの概図である。

5 図 2 (a) 及び図 2 (b) は、電解セルの概図 (上面図) である。

図 3 (a)、図 3 (b)、図 3 (c) は、それぞれ電極の概図である。

図 4 (a)、図 4 (b)、図 4 (c) は、それぞれ突起部の概図 (図 3 の A など) である。

10 図 5 は、基板上の電極の一例をあらわす図である。図 5 (a) は平面図、図 5 (b) は断面図である。

図 6 は、基板上の電極の一例をあらわす図である。図 6 (a) は平面図、図 6 (b) は断面図である。

図 7 は、基板上の電極の一例をあらわす図である。図 7 (a) は平面図、図 7 (b) は断面図である。

15 図 8 (a)、図 8 (b)、図 8 (c) は、本発明の電子回路の一例を表す図である。

図 9 は、実施例 1-1 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 10 は、実施例 1-2 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

20 図 11 は、実施例 1-3 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 12 は、実施例 1-4 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

25 図 13 は、実施例 1-5 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 14 は、実施例 1-6 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 15 は、実施例 1-7 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 1 6 は、実施例 1 - 8 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。図 1 6 (a) は 80,000 倍、図 1 6 (b) は 1,100 倍の SEM 写真を表す。

図 1 7 は、実施例 1 - 9 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

5 図 1 8 は、実施例 2 - 1 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 1 9 は、実施例 3 - 1 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

10 図 2 0 は、実施例 3 - 2 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 2 1 は、実施例 3 - 3 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 2 2 は、実施例 3 - 4 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

15 図 2 3 は、実施例 3 - 5 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

図 2 4 は、実施例 4 - 1 で得られた図面に代わる分子集合体の SEM 写真である。

## 20 発明を実施するための最良の形態

### 〔電解装置〕

図 1 は、本発明の電解装置の概図である。

25 図 1 中、1 は電解セルを、2 は銅線を、3 は基板差し込み部を、4 は電極を、5 は基板を表す。本発明の電解装置は、2 本の電極 (4) と、電解セル (1) とを有する。また、前記 2 本の電極に印加する電圧を制御するための図示しない電圧制御装置、及び／または前記 2 本の電極に供給する電流を制御するための図示しない電流制御装置を有していることも望ましい。本発明の電解装置は、電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記 2 本の電極とが接触した状態で前記 2 本の電極に電圧を印加する (または、電流を供給す

る) ことにより分子集合体を製造する。

- 5    なお、電極の電位を測定するための参照電極や電位測定装置、ゲート電極、制御用コンピュータが更に含まれていてもよい。電解セルは、電解液(溶液)を保持する電解液保持部と、基板を差し込む基板差し込み部とを含む。基板差し込み部には、図2(a)に表されるように、例えば粘土状の絶縁物を盛っておくことが好ましい。これは基板を保持すると同時に電極を保護する役割を持つ。このような絶縁物としては、パテが好ましい。図2(a)中、2は銅線を、3は基板差し込み部を、6は絶縁物を表す。

#### 〔基板〕

- 10    本発明の基板は、少なくとも2本の電極をその上に搭載できるものであることが好ましい。基板の材質としては、ガラス基板や、シリコン基板、プラスチック基板などがあげられるが、フォトリソグラフィや電子線リソグラフィの基板として適するものであれば特に限定されるものではない。基板の形状としては、直方体が好ましい。基板の長さとしては、0.1mmから10cmが好ましく、
- 15    1mmから5cmであればより好ましく、1cmから4cmであればさらに好ましく、2cmから3cmであれば特に好ましい。基板は、不純物を含まないように洗浄された後用いられることが好ましい。

#### 〔電極〕

- 20    本発明における電極としては、基板上に設けられ、対向する2本の電極を含むものが好ましい。図6(a)、図6(b)に示すように、対向する2本の電極の一部は絶縁物に覆われた絶縁部分を有するものが好ましい。絶縁部分としては、図5a、図5bのように電極の面のうち、互いの電極にもっとも近い面以外の面を絶縁部分とするものがあげられ、電極に突起部分を有する場合は、図7(a)、図7(b)のように突起部分以外の部分を絶縁部分とするものが挙げられる。図
- 25    5(a)、図5(b)中、4は電極を、5は基板を、15は絶縁層を表す。図7(a)、図7(b)中、4は電極を、5は基板を、15は絶縁層を、16はゲート電極を表す。

また、図6(a)、図6(b)に示すように基板上(5)に設けられたゲート電極(16)と、ゲート電極を被覆する絶縁層(15)上に設けられた対向する



2本の電極(4)とを含むものは、FET電界効果トランジスタとして機能し得るため好ましい。図6(a)、図6(b)中、4は電極を、5は基板を、15は絶縁層を、16はゲート電極を表す。

- 5 基板上に設けられる電極の材質としては、金、白金、銅、グラファイトなど導電性の材質のものがあげられ、これらのうちでは、金、または白金がより好ましいが、上記リソグラフィに適したものであれば特に限定されるものではない。

- 10 電極は、基板上に少なくとも2本以上形成されることが好ましい。なお、電解セルが、電極のうち1本の役割を果たす電極であってもよい。また、ゲート電極や、参照電極がさらに設けられていてもよいし、電解液等の物性を測定するため

- 15 の電極がさらに設けられてもよい。
- 電極の形状としては、図3(b)のように2つの電極が対向しているものが好ましく、図3(c)のようにそれぞれの電極の途中に存在し、もう一方の電極方向へ向けた凸部である突起部があるものか、又は図3(a)Aのように前記それぞれの電極の先端にあつて、もう一方の電極方向へ電極が曲げられてなる突起部
- 20 を有する電極が好ましい。このような形状であれば、効果的に導電性ナノワイヤなどの分子集合体を生成できるからである。図3(a)、図3(b)、図3(c)中、4は電極を、11は間隔を、12は突起部を表す。

- 突起部の形状としては、図4(a)に例示されるように、前記2本の対向する電極のギャップ部のうちそれぞれの先端部は、互いに平行に対向するものが好ましく、または図4(b)や図4(c)に例示されるようにもう一方のギャップ部に近接するに従って先細状となっているものはより好ましく、その中でも図4(c)のように階段状となっているものが好ましい。

- 25 電極の間隔(11)としては、 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ であればより好ましく、 $1\text{nm} \sim 200\text{nm}$ であればさらに好ましいが、希望するナノワイヤーの長さに適するものであれば特に限定されるものではない。

電極の幅としては、 $0.5\text{nm} \sim 1\text{cm}$ が好ましく、 $0.5\text{nm} \sim 200\text{nm}$ あるいは $1\text{mm} \sim 3\text{mm}$ であればより好ましい。

電極の長さとしては、 $1\text{nm} \sim 25\text{mm}$ が好ましい。

電極は電解液に浸っていることが好ましく、電極の体積の20%以上が浸って

いる場合が好ましく、50%以上が浸っている場合は更に好ましく、80%以上が浸っている場合は特に好ましい。

また、電極間に電解液を滴下して基板上で電気分解を行うことも好ましい。

〔電圧制御装置〕

- 5 電極に印加される電圧は、電極と連結した電圧制御装置により制御されることが好ましい。なお、電解セル中に参照電極があり、電極間の電位差を測定することができ、その測定結果に応じて電極に電極に印加する電圧を制御することができることはより好ましい。電圧制御装置とともに、または電圧制御装置に変えて電極に供給する電流を制御する電流制御装置であってもよい。

10 〔電極の製造方法〕

本発明においては、電極が基板上に形成されることが好ましい。電極を基板上に形成する方法としては、マスク蒸着法、フォトリソグラフィ法、および電子線リソグラフィ法およびこれらの方法を組合せた方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 15 マスク蒸着法では、電極となるべき形状をくりぬいたマスクを基板にかぶせ、その上から金属膜を蒸着する。その後にマスクを基板から除去する。このようにして電極部分だけに金属膜が蒸着され、微小電極を作成することができる。

- 20 フォトリソグラフィ法による電極作成では、基板上に金属膜を形成する金属膜形成工程と、金属膜形成工程で蒸着された金属膜の上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、レジスト層形成工程により形成されたレジスト層を所望のパターンに感光させる感光工程と、感光させたレジスト層を現像する現像工程と、現像により残ったレジスト層をマスクとして、金属膜をエッチングするエッチング工程とを含む。レジスト層を形成するレジストとしては、いわゆるフォトリソグ

- 25 電子線リソグラフィ法による電極作成では、基板上に金属膜を形成する金属膜形成工程と、金属膜形成工程で蒸着された金属膜の上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、レジスト層形成工程により形成されたレジスト層を所望のパターンに電子線を照射する電子線照射工程と、電子線を照射したレジスト層を現像する現像工程と、現像により残ったレジスト層をマスクとして、金属膜を

エッチングするエッチング工程とを含む。レジスト層を形成するレジストとしては、いわゆる電子線レジストであれば特に限定されるものではない。

〔分子集合体の製造方法〕

本発明の分子集合体の製造方法においては、上記電解装置を用いて行うことが好ましい。分子集合体を製造する際には、分子集合体となる物質（分子集合体を構成する分子）を溶解させた溶液（電解液）を用いることが好ましい。分子集合体となる物質を溶解させた電解液に上記電極を用いて電圧を印加する電解法により分子集合体を製造することが好ましい。本発明においては、電極間が微小であり微小な分子集合体（針状結晶やナノワイヤー）を製造することができる。従来の超高真空中での分子蒸着法や分子ビーム法などでは、ナノワイヤーなどの分子集合体を製造する際に分子間に例えば水素結合などの相互作用を起こす官能基などを導入しなければならなかった。また、得られた分子集合体も閉殻構造をもつ分子の集合体であり、HOMOに2電子が詰まっている結果電荷移動が起こりにくく伝導性・導電性のない分子集合体（絶縁体）しか得られなかった。しかしながら、本発明の電解結晶成長法（電解法）では、閉殻分子のHOMOの一部、あるいは全部から電子が抜き取られ、分子集合体の一部、あるいは全部がSOMOとなった状態を作り出すことができる。本発明では、電界中で針状結晶・ナノワイヤーを成長させることにより、電荷移動相互作用を利用して針状結晶・ナノワイヤーを成長させることができるのである。その結果、本発明では、導電性・伝導性のある針状結晶・ナノワイヤーを得ることができるのである。

分子集合体となる物質としては、有機伝導体などがあげられるが、電解法によって導電体を形成する化合物がより好ましい。

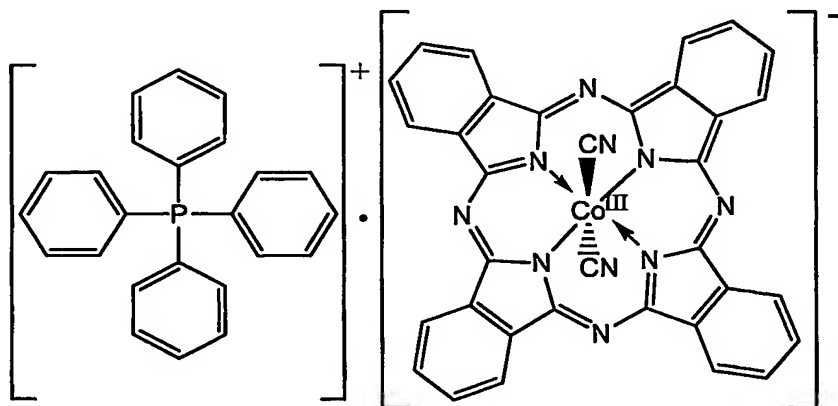
有機伝導体としては、 $\pi$  電子を持つ有機化合物があげられ、これらの中でも、BEDT-TTF 誘導体を含む TTF 誘導体、dmit 錯体類、ポルフィリン錯体類、フタロシアニン類が好ましい。

電解法によって導電体を形成する化合物としては、縮合多環炭化水素誘導体、複素環化合物誘導体、複素多環化合物誘導体及びこれらを含む錯体があげられ、これらの中でも、BEDT-TTF 誘導体を含む TTF 誘導体、dmit 錯体類、ポルフィリン錯体類、フタロシアニン類が好ましく、フタロシアニン類およびポルフィリン

類が、さらに好ましく特に化学式 1 で表される  $\text{TPP} \cdot [\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  が好ましい。

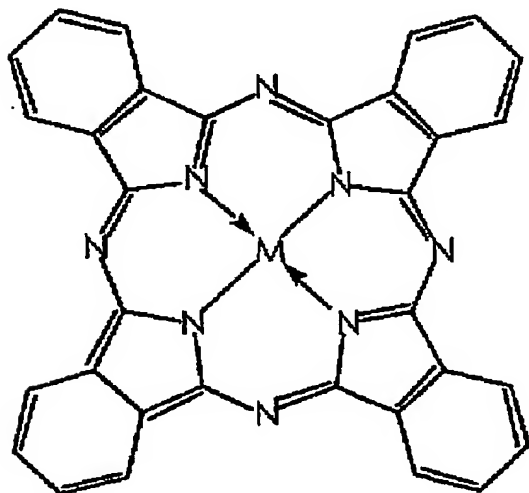
が、さらに好ましく特に化学式 1 で表される  $\text{TPP} \cdot [\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  (テトラフェニルホスホニウム・ジシアノコバルト(III)フタロシアニン) が好ましい。

5



式 I

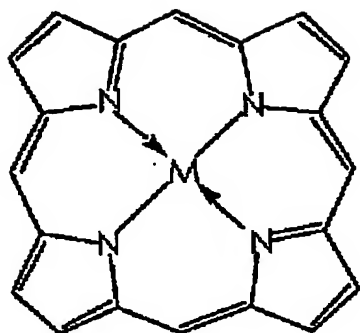
フタロシアニン類としては、下記一般式 2 で表される化合物を基本骨格とする化合物が好ましい。



式 I I

10

ポルフィリン類としては、下記一般式 3 で表される化合物を基本骨格とする化合物が好ましい。



式III

分子集合体となる物質を溶解する溶媒としては、有機溶剤があげられ、これらの中でも、アセトニトリル、アセトン、アルコール類、ベンゼン、ハロゲン化ベンゼン、1-クロロナフタレン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ピリジンなどが好ましく、アセトニトリル、アセトン、エタノール、メタノールがより好ましく、アセトン、アセトニトリルが更に好ましい。有機溶剤の割合としては、例えば、分子集合体となる物質を飽和させたものが挙げられるが、特に限定されるものではない。

- 10 電極に流される電流としては、直流電流でも交流電流でもよい。電極に流される電流としては、1nA~1mA が好ましく、100nA~10 $\mu$ A であればより好ましい。電極間の電位差としては、10mV~20V が好ましく、1V~5V であればより好ましく、2V~3V であれば特に好ましい。交流電流の場合には、周波数 1mHz~1kHz が好ましく、500mHz~10Hz がより好ましい。また、交流電流の場合には、波形は正弦波、方形波、ノコギリ波などがあげられるが、正弦波、方形波が好ましく、方形波が特に好ましい。交流電流の場合の振幅には、10mV~20V が好ましく、1V~5V であればより好ましく、2.5V~5V が特に好ましい。電圧を印加する時間としては、例えば10日以下が挙げられ、0.001秒から10日が好ましく、1秒から2日であればより好ましいが、得ようとする分子集合体の大きさ、種類、印加する電圧、印加される電圧などにより適当な時間とすればよい。

20 電解液の温度としては、-30 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C が好ましく、-30 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ C であればより好ましく、15 $^{\circ}$ C~30 $^{\circ}$ C であれば特に好ましいが、電解液が沸騰あるいは凝固していないものが好ましい。

## 〔分子集合体〕

本発明の分子集合体の製造方法によって得られる分子集合体としては、針状結晶や導電性ナノワイヤーが挙げられる。本明細書においてナノワイヤーとは、分子が規則的に整列した、幅分子1個分～1 $\mu$ m、長さ分子2個分以上の線状物質の  
5 ことを指す。

針状結晶およびナノワイヤーの直径としては、1nmから1 $\mu$ mが挙げられ、1nm～200nmであればより好ましい。針状結晶の長さとしては、10nm～100 $\mu$ mがあげられる。本発明の分子集合体としては、長軸 $l$ と短軸 $s$ の比( $l/s$ )が、1以上であれば好ましく、2以上であればより好ましい。

- 10 本発明の分子集合体の製造方法としては、得られた分子集合体のうち、直径が1nm～100nm、長さが10nm～100 $\mu$ mのものが60%以上であることが好ましく、80%以上であれば更に好ましく、90%以上であればより好ましく、95%以上であれば更に好ましく、99%以上であれば特に好ましい。

- 特に、分子集合体を構成する分子が1列～100列規則正しく並んだ単位が繰  
15 り返され分子集合体を構成しているものが好ましく、分子が1列～50列であればより好ましく、分子が1列～20列であれば更に好ましく、分子が1、2、3、4、または5列であれば特に好ましい。針状結晶は、ある程度湾曲したワイヤー状のものでもよい。電気分解による酸化還元反応を利用するため、微小分子集合体自体に導電性を付与することが可能となる。すなわち、従来の微小分子集合体  
20 のような閉殻構造を持たないために、分子集合体を構成する分子間で電子の移動が起こりやすくなるため高い導電性を有することが可能となるのである。

- 分子集合体の伝導度としては、要求される導電性ナノワイヤーなどに応じて制御することが好ましいが、一般的には、1S $\cdot$ cm<sup>-1</sup>以上超伝導体以下のものが好ましく、10S $\cdot$ cm<sup>-1</sup>以上超伝導体以下であればより好ましく、100S $\cdot$ cm<sup>-1</sup>以上超伝導体以下であればより好ましく、500S $\cdot$ cm<sup>-1</sup>以上超伝導体以下であれば特に好ましいが、伝導度は、1 $\times$ 10<sup>100</sup>S $\cdot$ cm<sup>-1</sup>以下であっても、1 $\times$ 10<sup>10</sup>S $\cdot$ cm<sup>-1</sup>以下でもよく、その用途に応じて好ましい伝導度が選択される。  
25

分子集合体の形状としては、線状、柱状、円柱状、ブロック状が好ましいが、分子が規則的に整列したものであれば特に限定されるものではない。

分子集合体は基板上に成長することが好ましく、電極上、電極周囲に成長することがより好ましく、電極間、とくにギャップ部間に成長することが特に好ましい。電解セルは成長期間中、静置されていることが好ましい。

- 分子集合体は、そのまま導電性ナノワイヤーとしても良い。分子集合体をさらに束ねて導電性ナノワイヤーとしても良いし、分子集合体をカップリング処理し、例えば導電性フィラー用に処理して導電性ナノワイヤーとしてもよい。

#### 〔電子回路の製造方法〕

- 本発明は、更に間隔が  $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$  である部分を有する電子回路の、当該間隔を、 $\pi$  電子を含む有機伝導体を含む電解液でつなぐ工程と、前記電子回路に電圧を印加し、前記間隔に発生する導電性分子集合体を用いて、前記間隔を連結工程とを含む機能性電子回路の製造方法を提供する。また、導電性分子集合体による連結部分を有する電子回路の製造方法であって、間隔が  $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$  であり、導電性分子集合体により連結される部分を有する電子回路を、 $\pi$  電子を含む有機伝導体を含む電解液と接触させる工程と、前記間隔に発生する導電性分子集合体を用いて、前記間隔を連結する工程と、を含む電子回路の製造方法を提供する。例えば、図 8 (a) にあるような間隔部を有する電子回路をあらかじめ製造しておき、回路部分をマスクした後、電解液に浸漬し (図 8 (b))、電子回路に電圧を印加する。すると、間隔部に導電性分子集合体が発生し、間隔をつなぐ (図 8 (c))。この際発生する分子集合体を制御することで、電子回路に様々な特性を付与することができる。なお、電解液と電子回路とを接触させる際は、前記間隔部以外の部分 (特に電子回路の回路部分) は、電解液と直接接触しないようにマスクしておくことが好ましい。図 8 (a)、図 8 (b)、図 8 (c) 中、21 は電子回路を、22 は間隔を、23 は直流・交流電源を、25 は電解液を、27 は分子集合体を表す。

- 電子回路の間隔部を連結する導電性分子集合体 (導電性ナノワイヤー) は、例えば、伝導度が異なるなど通常の電子回路と異なった物性を示す。この導電性分子集合体部分の特性を生かし、機能性電子回路とする。上記製造方法により製造された電子回路はそのまま IC などのチップとして用いることができる。

導電性分子集合体部分が、トランジスタやトンネル素子などの素子として機能

することとなる。また、回路部分と、導電性分子集合体とは、抵抗率が異なる。したがって、導電性分子集合体を制御すれば、適切な抵抗を持った電子回路が得られる。

- 5    なお、電子回路の間隔部としては、分子 1 個から 10 個程度の間隔の場合も本発明は好適に用いることができる。たとえば、1 または 2 分子のみを回路の接続に用い、連結デバイスとすることができる。このようにすることで、例えば単電子トンネル素子や単電子トランジスタのような分子レベルでの機能性素子を製造することができる。

## 10    実施例

### 〔製造例 1：電解セルの製造〕

市販されている試薬瓶を用いて図 1 で表される電解セルを製造した。図 2 (b) に表されるように、銅線と電極の上部とを金線で結んだ。図 2 (b) 中、2 は銅線を、7 は金を、8 は銀ペーストを表す。

- 15    電解液保持部は、試薬瓶の導体部分を用い、基板差し込み部は試薬瓶のキャップ部分を改造して用いた。基板差し込み部にはパテを盛った。

試薬瓶の直径は、23mm であった。

### 〔製造例 2：20 $\mu$ m 間隔の電極の製造〕

電解分子集合体成長法に用いる電極をガラス板上に製造した。

- 20    25×10mm のガラスを用意し、マスクをガラスに付着させた。その後、マス킹グをしたガラス基板に金を蒸着させた。その後、マスクをガラス基板から除去した。このようにして、ガラス基板上に金電極を形成した。それぞれの電極の幅は、2～5mm、それぞれの電極の長さは、2.0cm～2.3cm、電極の間隔は 20  $\mu$ m であった。

### 〔製造例 3：ナノ間隔電極の製造〕

- 25    電解分子集合体成長法に用いる電極をガラス板上に製造した。

25×10mm のガラスを用意し、ガラス基板上に白金を蒸着した。電極の概形のマスクを OHP シートに印刷した。フォトレジスト剤を白金を蒸着したガラス基板上にスピンコート塗布した。スピンコーターの回転数は、3000 r p m で、60 秒間回転塗布を行った。110℃で 1 分間乾燥して塗膜を形成した。フォトレジスト



剤を塗布したガラス基板にマスク通して、水銀灯光源のマスクアライナーを用いて露光した。Microposit Developer MF319（シプレイ・ファーマースト（株）製）を用いて60秒間現像を行った。この際、非露光部分は完全に溶解した。ついで純水を用いて洗浄を行った。このようにして、電極の概形を作成した。

- 5 さらに、電極の概形を作成した基板に対して電子線レジストとして ZEP7000（日本ゼオン（株）製）を、スピンコーターを用いて350nmの厚さに塗布した。その後大気中で180℃で180秒間ベーキングを行った。基板はこの電子線レジストに対して良好な濡れ性と展開性を示した。この電子線レジストを塗布した基板に対して電子線描画を行った。すなわち、加速電圧30kV、電子線強度4  $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  の直径20nmのガウス型円形電子線を用いて、多数の密集した細線からなる図形データに従って基板上を走査し、電子線露光を行った。露光後、ZED500（日本ゼオン（株）製）で電子線レジストの現像処理を行った。このようにして電極を作成した。
- 10

〔実施例1-1〕

- 15 電解液保持部に  $\text{TPP} \cdot [\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  5mg、アセトニトリル 14ml を加え溶解させたところ、溶け残りのある飽和電解液となった。基板差し込み部に電極基板を挿入しパテを用いて電極基板を定位置に固定した。電極の上部と電解セルの銅線の間に金線を渡し、銀ペーストで固定した。基板保持部を電解液保持部と結合させた後、銅線にデジタルマルチメータを接続した。電極に、2.0V の電圧を掛け、1日間静置した。この際の溶解液の温度は、23℃であった。
- 20

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $50\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 、幅は  $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  の柱状であった。この際得られた、分子集合体のSEM写真を図9に示す。

〔実施例1-2〕

- 電解期間を100分をとした以外は、実施例1-1と同様にして分子集合体を得た。
- 25

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 、幅  $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$  の板状であった。この際得られた、分子集合体のSEM写真を図10に示す。

〔実施例1-3〕

電圧を1.0Vとして1日間電圧を印加した後、さらに1.5Vの電圧を1日間印加

した以外は、実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $6\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、幅  $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$  のブロック状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 11 に示す。

〔実施例 1-4〕

- 5 電解期間を 193 分とした以外は、実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、幅  $500\text{nm}\sim 8\mu\text{m}$  の柱状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 12 に示す。

〔実施例 1-5〕

- 10 印加電圧を 2.5V、電解期間を 193 分とした以外は、実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、幅  $500\text{nm}\sim 8\mu\text{m}$  の柱状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 13 に示す。

〔実施例 1-6〕

- 15 印加電圧を 2.5V、電解期間を 33 分とした以外は、実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、幅  $100\text{nm}\sim 200\text{nm}$  の針状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 14 に示す。

〔実施例 1-7〕

- 20 印加電圧を 2.5V、電解期間を 26 分とした以外は、実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、幅  $200\text{nm}\sim 300\text{nm}$  の湾曲したワイヤー状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 15 に示す。

〔実施例 1-8〕

- 25 印加電圧を 2.5V、電解期間を 26 分とした以外は、実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、幅  $100\text{nm}\sim 300\text{nm}$  の針状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 16 に示す。

〔実施例 1-9〕

印加電圧を 2.5V、電解期間を 4 分とした以外は、実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、幅  $300\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$  の針状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 17 に示す。

5   〔実施例 2-1〕

基板として、電子線リソグラフィーによって作製したナノ間隔電極を用い（図 3a、図 4c）、印加電圧を 2.5V、電解期間を 339 分とした以外は実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

10   このようにして得られた分子集合体は、長さ  $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、幅  $500\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$  のブロック状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 18 に示す。

〔実施例 3-1〕

交流電流（振幅 3.0V、周波数 2.0Hz、方形波）、電解期間を 10 秒とした以外は、実施例 1-1 と同様にして分子集合体を得た。

15   このようにして得られた分子集合体は、長さ  $30\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、幅  $500\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$  の針状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 19 に示す。

〔実施例 3-2〕

交流電流（振幅 2.5V、周波数 0.1Hz、正弦波）、電解期間 4 分の後、交流電流（振幅 5.0V、周波数 0.1Hz、正弦波）、電解期間 18 分とした以外は、実施例 3-1 と同様にして分子集合体を得た。

20   このようにして得られた分子集合体は、長さ  $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 、幅  $200\text{nm}\sim 800\text{nm}$  のブロック状であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 20 に示す。

〔実施例 3-3〕

交流電流（振幅 5.0V、周波数 0.5Hz、正弦波）、電解期間 20 分とした以外は、実施例 3-1 と同様にして分子集合体を得た。

25   このようにして得られた分子集合体は、長さ  $500\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 、幅  $50\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$  の針状束であった。この際得られた、分子集合体の SEM 写真を図 21 に示す。

〔実施例 3-4〕

交流電流（振幅 5.0V、周波数 0.2Hz、正弦波）、電解期間 23 分とした以外は、実施例 3-1 と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 、幅  $100\text{nm}\sim 500\text{nm}$  の針状束であった。この際得られた、分子集合体のSEM写真を図22に示す。

〔実施例3-5〕

- 5 交流電流（振幅 5.0V、周波数 0.1Hz、方形波）、電解期間 5 分とした以外は、実施例3-1と同様にして分子集合体を得た。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、幅  $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$  の針状であった。この際得られた、分子集合体のSEM写真を図23に示す。

〔実施例4-1〕

- 10 基板差し込み部に電極基板を挿入しパテを用いて電極基板を定位置に固定した。電極の上部と電解セルの銅線の上に金線を渡し、銀ペーストで固定した（図2(b)）。パスツールピペットを用いて基板上に  $\text{TPP} \cdot [\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  のアセトニトリル飽和溶液を1滴、両電極を覆うように載せた。基板保持部を電解液保持部と結合させた後、銅線にデジタルマルチメータを接続した。電極に交流電流（振幅 3.0V、周波数 2.0Hz、方形波）を流し、10 秒間静置した。この際の溶解液の温度は、 $23^\circ\text{C}$ であった。

このようにして得られた分子集合体は、長さ  $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、幅は  $200\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$  の針状であった。この際得られた、分子集合体のSEM写真を図24に示す。

産業上の利用可能性

- 20 本発明によれば、微細な導電性化合物の分子集合体を分子レベル（ナノレベル）で制御し、製造することができることとなる。

- 25 本発明の電解装置、分子集合体の製造方法によれば、ナノレベルのオーダーで制御された微小な針状結晶・ナノワイヤーを得ることができる。また、真空を用いることなく電解装置を製造することができるため、費用を大幅に削減することができる。本発明によれば、分子は電荷移動相互作用によって自己組織的に凝集するため、分子に相互作用性の官能基を導入することなく分子集合体・ナノワイヤーを製造することができる。

また、本発明によれば分子集合体を溶液内などの真空以外の系で成長させるため、真空を破った際に分子集合体の物性が変わるという自体を回避できる。

本発明の分子集合体は、その構造が分子レベルで制御されており、様々なデバイスへの応用が期待される。

本発明の分子集合体が、有機伝導体の分子集合体であれば、帯電制御剤や電子銃、回路素子などへ応用することができる。

- 5 本発明の分子集合体は、例えばSOMOをもつ分子が存在する場合に、部分酸化状態となり、従来の微小分子集合体（ナノワイヤーなど）と異なり高い導電性をもつ。したがって、LSIなどの分子配線に利用可能である。また、本発明の微小分子集合体自体でFET素子を製造することが可能である。本発明の微小分子集合体の構成成分の一部を他の機能性分子と置きかえる事で、伝導度を制御することや、磁気機能をもたせること、光導電性をもたせること、メモリー機能をもたせることが可能である。

また、1または2分子のみを電子回路の接続に用い、連結デバイスとすることで、例えば単電子トンネル素子や単電子トランジスタのような分子レベルでの機能性素子を製造することが可能である。

- 15 また、本発明によれば、所望の機能を持った電子回路を分子レベルで容易かつ簡便に製造することができ、当該機能をも容易に制御することができる。

## 請求の範囲

1. 2本の電極と、  
電解液と前記2本の電極とを保持する電解セルとを含み、  
5 前記2本の電極の間隔が $1\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ であり、  
前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記2本の電極とが接触した状態で前記2本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置。
2. 前記2本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置、または前記  
10 2本の電極に供給する電流を制御するための電流制御装置のいずれかまたは両方をさらに備え、  
前記2本の電極が基板上に形成されることを特徴とする、  
請求項1に記載の分子集合体を製造する電解装置。
3. 基板上に設けられ、対向する2本の電極と、  
15 電解液と前記基板とを保持する電解セルと、  
前記2本の電極と連結され、前記2本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、  
を具備する分子集合体を製造するため電解装置であって、  
前記電解セルは、  
20 電解液を保持する電解液保持部と、  
前記基板を差し込む基板差し込み部とを含み、  
前記2本の電極は、それぞれの電極の途中に存在し、もう一方の電極方向へ向けた凸部である突起部か、又は前記それぞれの電極の先端にあって、もう一方の電極方向へ電極が曲げられてなる突起部を有し、  
25 前記基板上に設けられた2本の電極の最も近接した部位の間隔は、 $1\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ であり、  
前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記2本の電極とが接触した状態で前記2本の電極に電流を流すことにより分子集合体を製造する電解装置。

4. 前記2本の対向する電極の突起部のうちそれぞれの先端部は、互いに平行に対向するか、またはもう一方の突起部に近接するに従って先細状となっており、前記2本の電極は、絶縁物に覆われた絶縁部分を有し、

5 前記基板差し込み部のうち、基板差し込み部に基板を差し込んだときに基板と接触する部位は、絶縁物により被覆されている請求項3に記載の分子集合体を製造する電解装置。

5. 基板と、基板上に設けられたゲート電極と、前記ゲート電極を被覆する絶縁層と、前記絶縁層上に設けられた対向する2本の電極と、

電解液と前記基板とを保持する電解セルと、

10 前記ゲート電極および2本の電極とにより連結され、前記ゲート電極および2本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、  
を具備する分子集合体を製造するため電解装置であって、  
前記電解セルは、

電解液を保持する電解液保持部と、

15 前記基板を差し込む基板差し込み部とを含み、

前記基板差し込み部のうち、基板差し込み部に基板を差し込んだときに基板と接触する部位は、絶縁物により被覆されており、

前記2本の電極は、それぞれの電極の途中に存在し、もう一方の電極方向へ向けた凸部である突起部か、又は前記それぞれの電極の先端にあつて、もう一方の

20 電極方向へ電極が曲げられてなる突起部を有し、

前記2本の対向する電極の突起部のうちそれぞれの先端部は、互いに平行に対向するか、またはもう一方の突起部に近接するに従って先細状となっており、

前記2本の電極は、絶縁物に覆われた絶縁部分を有し、

前記基板上に設けられた2本の電極の最も近接した部位の間隔は、1nm～

25 100  $\mu$ mであり、

前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記2本の電極とが接触した状態で前記2本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置。

6. 基板上に設けられ、対向する2本の電極と、

電解液と前記基板とを保持する電解セルと、  
前記 2 本の電極と電極線により連結され、前記 2 本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、

を具備する分子集合体を製造するため電解装置の製造方法であって、

5 前記基板上に金属膜を形成する金属膜形成工程と、

前記金属膜形成工程で蒸着された金属膜の上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、

前記レジスト層形成工程により形成されたレジスト層を所望のパターンに感光させる感光工程と、

10 前記感光工程において感光されたレジスト層を現像する現像工程と、

前記現像工程後に残ったレジスト層をマスクとして、金属膜をエッチングするエッチング工程とを含む工程により、

間隔が  $1\text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$  である電極を基板上に形成する工程とを含む、

前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と

15 前記 2 本の電極とが接触した状態で前記 2 本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置の製造方法。

7. 基板上に設けられ、対向する 2 本の電極と、

電解液と前記基板とを保持する電解セルと、

前記 2 本の電極と電極線により連結され、前記 2 本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、

20 を具備する分子集合体を製造するため電解装置の製造方法であって、

前記基板上に金属膜を形成する金属膜形成工程と、

前記金属膜形成工程で蒸着された金属膜の上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、

25 前記レジスト層形成工程により形成されたレジスト層を所望のパターンに電子線を照射する電子線照射工程と、

前記電子線照射工程により電子線を照射されたレジスト層を現像する現像工程と、

前記現像工程後に残ったレジスト層をマスクとして、前記金属膜をエッチング



するエッチング工程とを含む工程により、

間隔が  $1\text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$  である電極を基板上に形成する工程とを含む、

前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記 2 本の電極とが接触した状態で前記 2 本の電極に電圧を印加することにより

5 分子集合体を製造する電解装置の製造方法。

8. 基板上に設けられ、対向する 2 本の電極と、

電解液と前記基板とを保持する電解セルと、

前記 2 本の電極と電極線により連結され、前記 2 本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、

10 を具備する分子集合体を製造するため電解装置の製造方法であって、

前記基板上に金属膜を形成する金属膜形成工程と、

前記金属膜形成工程で蒸着された金属膜の上にフォトレジスト層を形成するフォトレジスト層形成工程と、

15 前記フォトレジスト層形成工程により形成されたフォトレジスト層を所望のパターンに感光させる感光工程と、

前記感光工程によって感光されたフォトレジスト層を現像する第 1 の現像工程と、

前記第 1 の現像工程後に残ったフォトレジスト層をマスクとして、金属膜をエッチングする第 1 のエッチング工程とを含む工程により、基板上に電極の概形を

20 形成する電極概形形成工程と、

前記電極概形形成工程により形成された電極の概形の上に電子線レジスト層を形成する電子線レジスト層形成工程と、

前記電子線レジスト層形成工程により形成された電子線レジスト層を所望のパターンに電子線を照射する電子線照射工程と、

25 前記電子線照射工程によって電子線を照射された電子線レジスト層を現像する第 2 の現像工程と、

前記第 2 の現像工程後に残った電子線レジスト層をマスクとして、前記金属膜をエッチングする第 2 のエッチング工程とを含む工程により、

間隔が  $1\text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$  である電極を基板上に形成する工程とを含む、

前記電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、電解液と前記2本の電極とが接触した状態で前記2本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する電解装置の製造方法。

9. 電解セルに分子集合体を構成する分子を含む電解液を保持させ、前記電解液と前記2本の電極とが接触した状態で前記2本の電極に電圧を印加することにより分子集合体を製造する分子集合体の製造方法であって、
- 5 前記2本の電極の間隔を、 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ となるようにする電極調整工程と、  
前記2本の電極を電解セルに装着する電極装着工程と、  
前記分子集合体を有機溶剤に溶解させる電解液調整工程と、
- 10 前記電解セルに電解液を注入する電解液注入工程と、  
10日以下の間、前記2本の電極に、 $1\text{nA} \sim 1\text{mA}$ の電圧を印加し、前記2本の電極の電位差を $10\text{mV} \sim 20\text{V}$ とする電解工程と、  
を含む分子集合体の製造方法。
10. 印加される電圧が、直流電圧、または交流電圧である請求項9に記載の分子集合体の製造方法。
- 15 11. 幅が構成分子1個分 $\sim 1\mu\text{m}$ であり、  
長さが $1\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ であり、  
 $\pi$ 電子系を持つ有機化合物から成る有機伝導体を構成分子として含む分子集合体。
- 20 12. 分子集合体の伝導度が $1\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上である請求項11に記載の分子集合体。
13.  $\pi$ 電子を含む有機伝導体を含む電解液を用い、  
最も近接した部位の間隔が、 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ である2本の電極から1秒 $\sim$ 10日間、前記2本の電極の最大電位差を $10\text{mV} \sim 20\text{V}$ とする直流電圧または交流
- 25 電圧のいずれかまたは両方を前記2本の電極に印加することにより分子集合体を製造する工程を含む、  
直径が $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ であり、長さが $1\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ である分子集合体を含む導電性ナノワイヤーの製造方法。
14. 前記 $\pi$ 電子を含む有機伝導体が、フタロシアニンのシアノコバルト錯体

である請求項 1 3 に記載の導電性ナノワイヤーの製造方法。

1 5. 前記  $\pi$  電子を含む有機伝導体が、テトラフェニルホスホニウム・ジシアノコバルト(III)フタロシアニンであり、分子集合体の伝導度が  $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上である請求項 1 3 に記載の導電性ナノワイヤーの製造方法。

- 5    1 6. 基板上に設けられた対向する 2 本の電極と、  
電解液と前記基板とを保持する電解セルと、  
前記 2 本の電極とにより連結され、前記 2 本の電極に印加する電圧を制御するための電圧制御装置と、

を具備する電解装置を用いた導電性ナノワイヤーの製造方法であって、

- 10    前記電解セルは、

電解液を保持する電解液保持部と、

前記基板を差し込む基板差し込み部とを含み、

前記基板差し込み部のうち、基板差し込み部に基板を差し込んだときに基板と接触する部位は、絶縁物により被覆されており、

- 15    前記 2 本の電極は、それぞれの電極の途中に存在し、もう一方の電極方向へ向けた凸部である突起部か、又は前記それぞれの電極の先端にあつて、もう一方の電極方向へ電極が曲げられてなる突起部を有し、

前記 2 本の対向する電極の突起部のうちそれぞれの先端部は、互いに平行に対向するか、またはもう一方の突起部に近接するに従つて先細状となつており、

- 20    前記 2 本の電極は、絶縁物に覆われた絶縁部分を有し、

前記基板上に設けられた 2 本の電極の最も近接した部位の間隔は、 $1 \text{ nm} \sim 100 \mu \text{ m}$  であり、

前記電解セルに分子集合体を構成する分子であるテトラフェニルホスホニウム・ジシアノコバルト(III)フタロシアニンと、アセトニトリルを含む電解液を  
25    保持させ、

電解液と前記 2 本の電極とが接触した状態で、 $0.001 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 日間}$ 、前記 2 本の電極の最大電位差を  $10 \text{ mV} \sim 20 \text{ V}$  とする直流電圧または交流電圧のいずれかまたは両方を前記 2 本の電極に印加することにより直径が  $1 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$  であり、長さが  $1 \text{ nm} \sim 500 \mu \text{ m}$  である分子集合体を製造する工程を含む、

導電性ナノワイヤーの製造方法。

17. 間隔が  $1\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$  である部分を有する電子回路の、当該間隔を、 $\pi$  電子を含む有機伝導体を含む電解液でつなぐ工程と、

前記電子回路に電圧を印加し、前記間隔に発生する導電性分子集合体を用いて、

5 前記間隔を連結する工程と、

を含む電子回路の製造方法。

18. 導電性分子集合体による連結部分を有する電子回路の製造方法であって、間隔が  $1\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$  であり、導電性分子集合体により連結される部分を有する電子回路を、 $\pi$  電子を含む有機伝導体を含む電解液と接触させる工程と、前記間

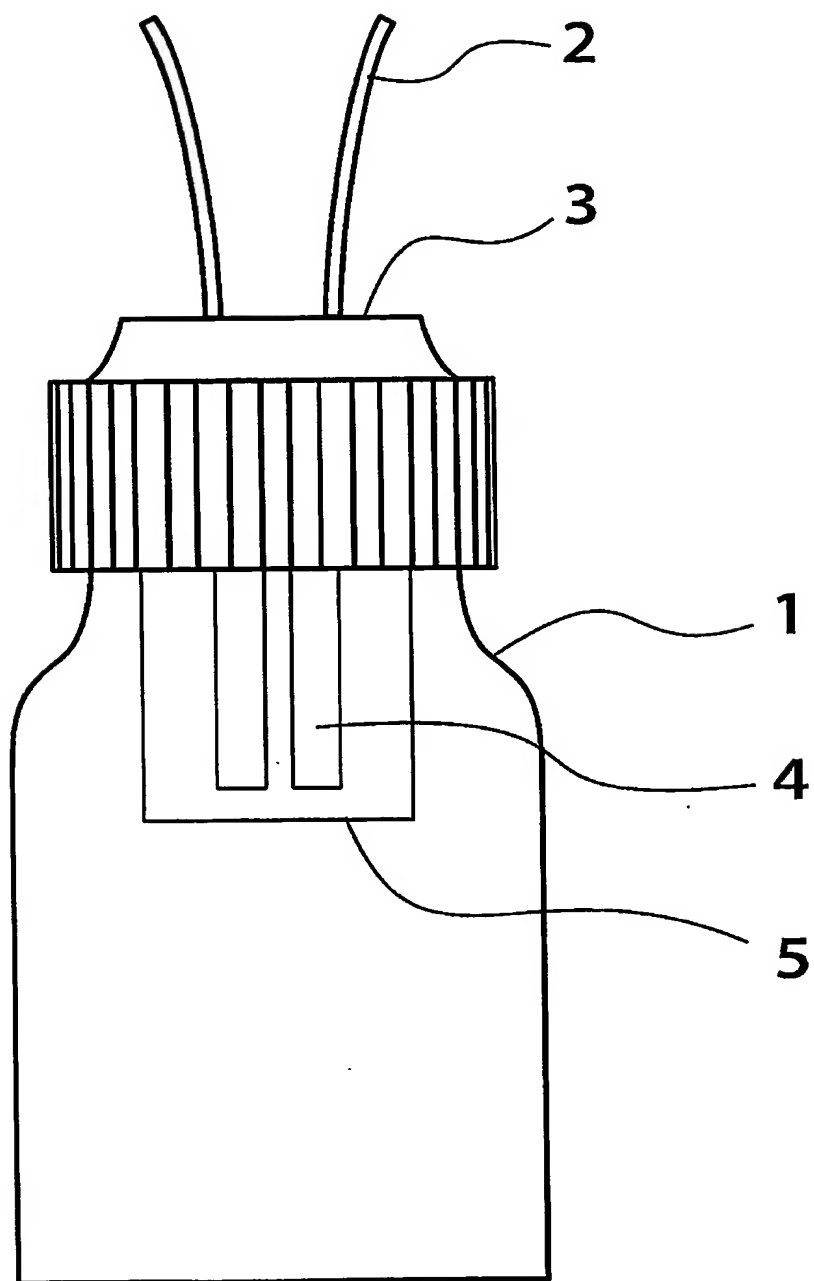
10 隔に発生する導電性分子集合体を用いて、前記間隔を連結する工程と、を含む電子回路の製造方法。

19. 導電性分子集合体による連結部分を有する電子回路の製造方法であって、間隔が分子1個 $\sim$ 10個分の距離であり、導電性分子集合体により連結される部分を有する電子回路を、 $\pi$  電子を含む有機伝導体を含む電解液と接触させる工

15 程と、前記間隔に発生する導電性分子集合体を用いて、前記間隔を連結する工程と、を含む電子回路の製造方法。

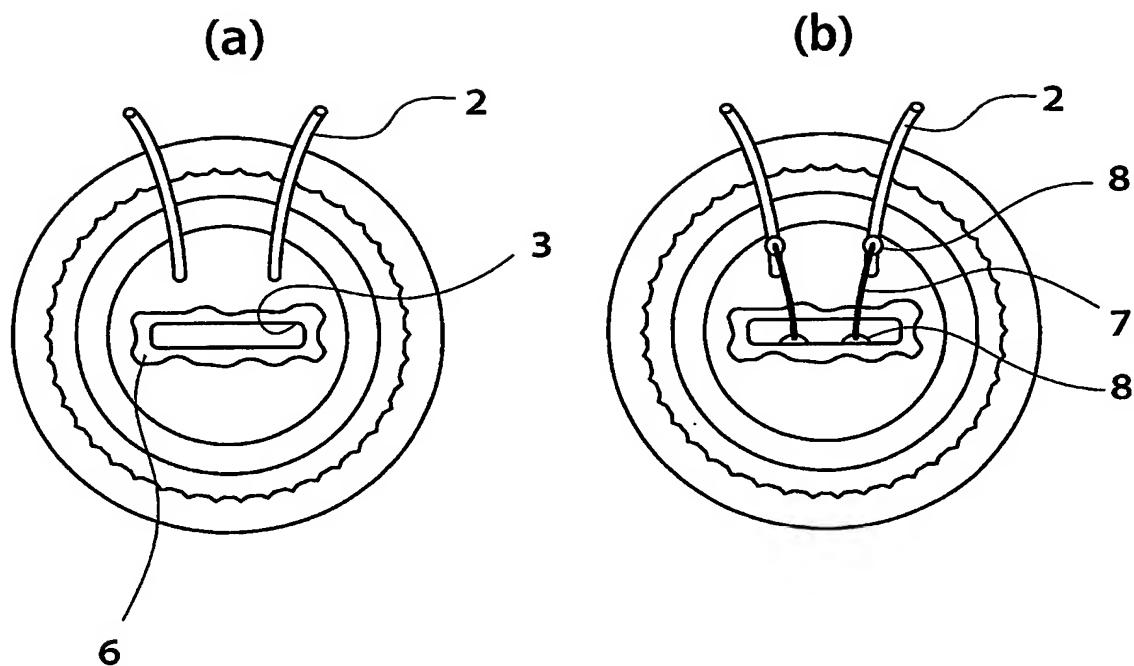
1/25

Fig. 1



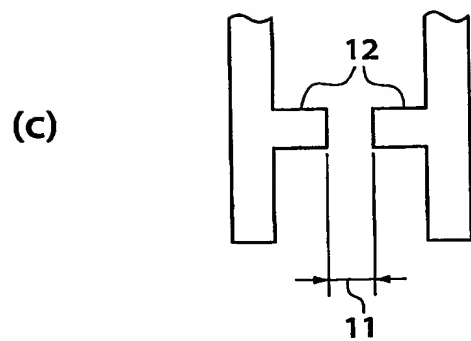
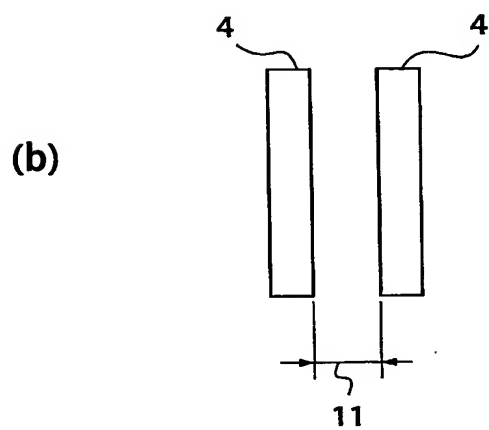
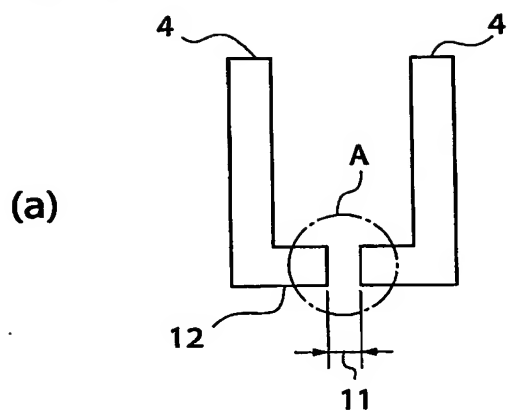
2/25

Fig. 2



3/25

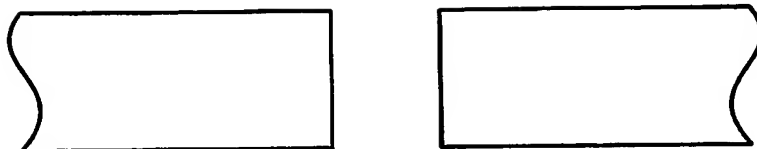
Fig. 3



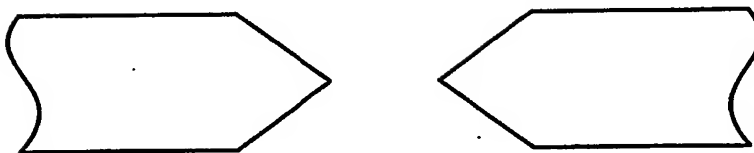
4/25

F i g . 4

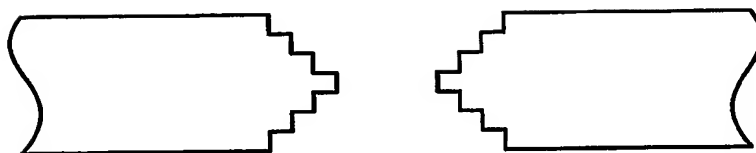
(a)



(b)



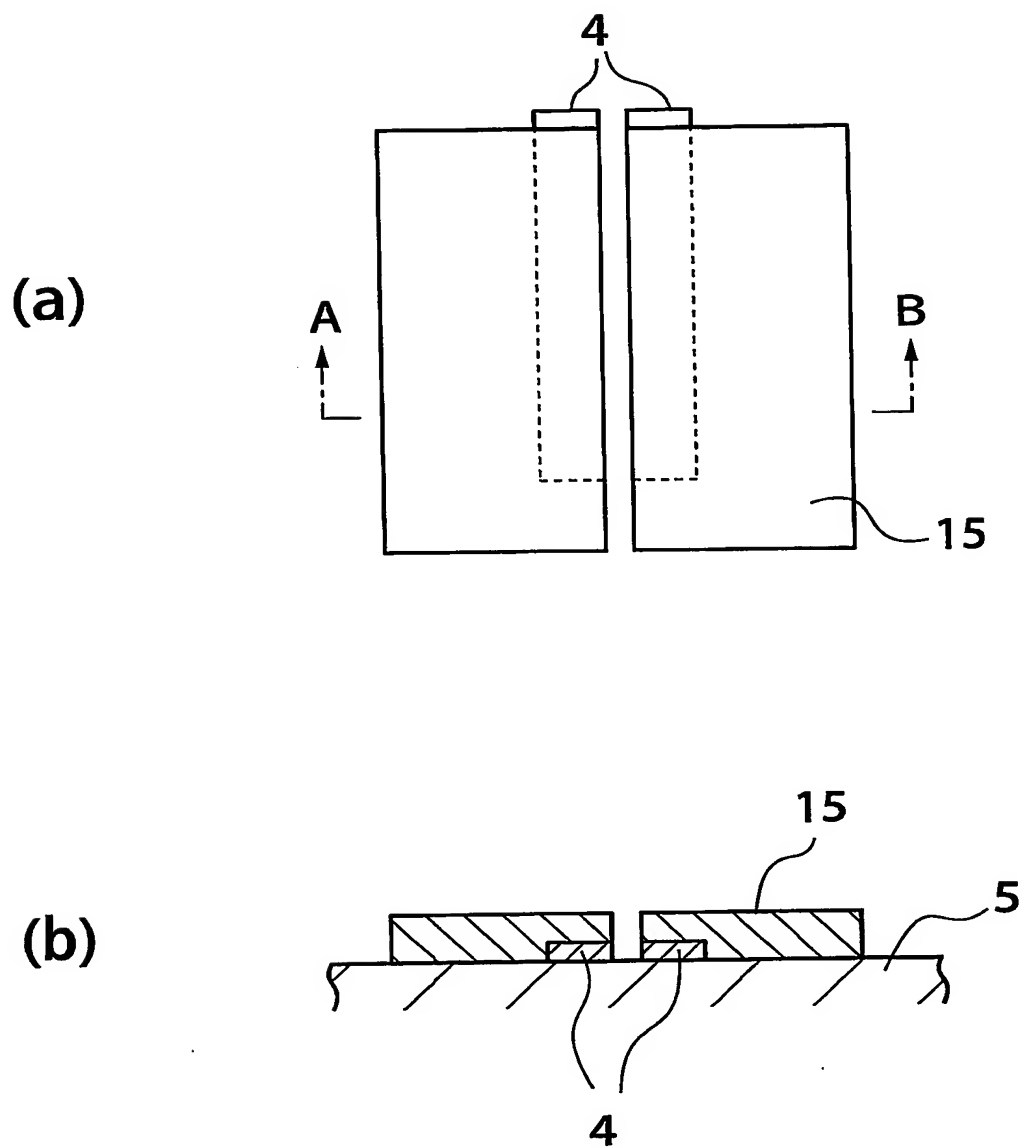
(c)





5/25

Fig. 5



6/25

Fig. 6

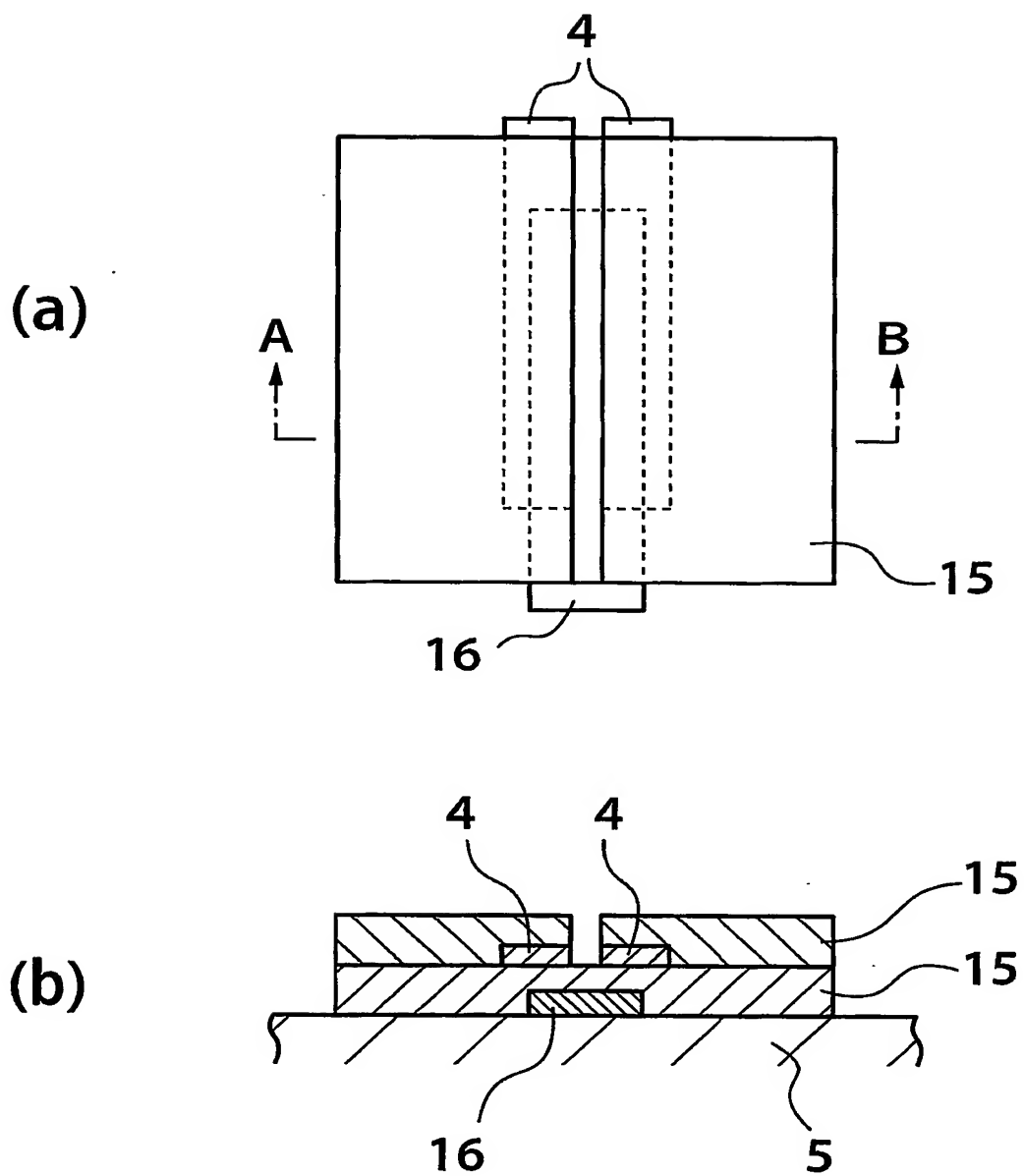
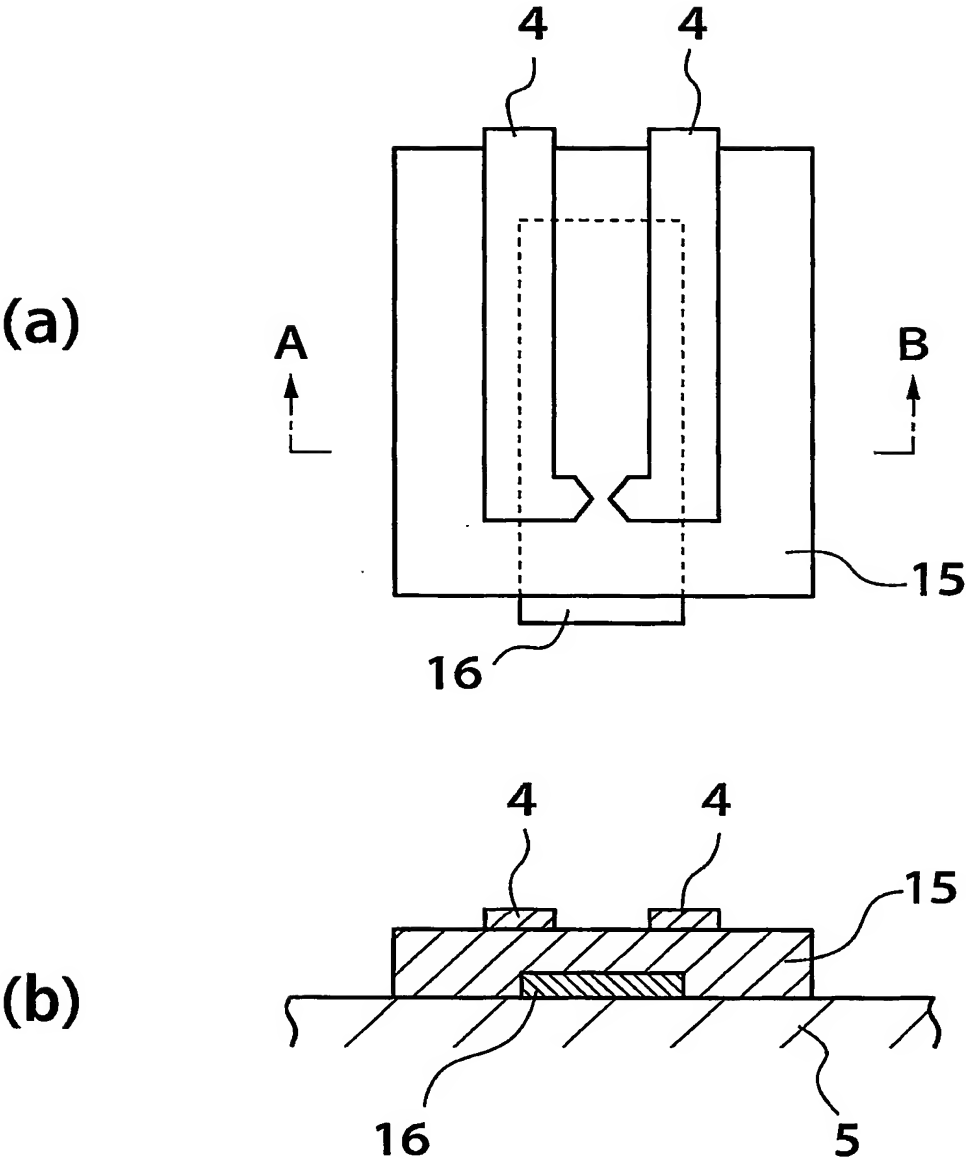
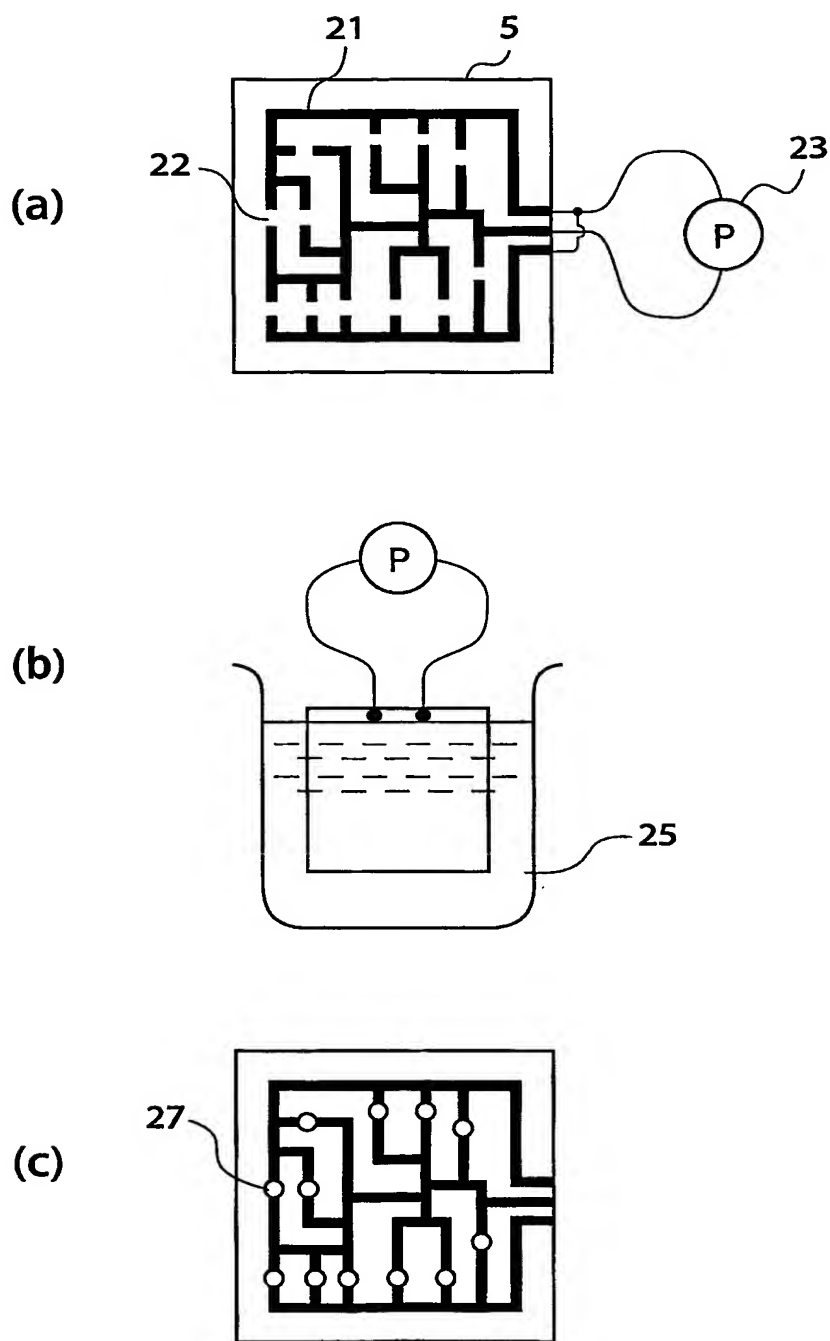


Fig. 7



8/25

Fig. 8



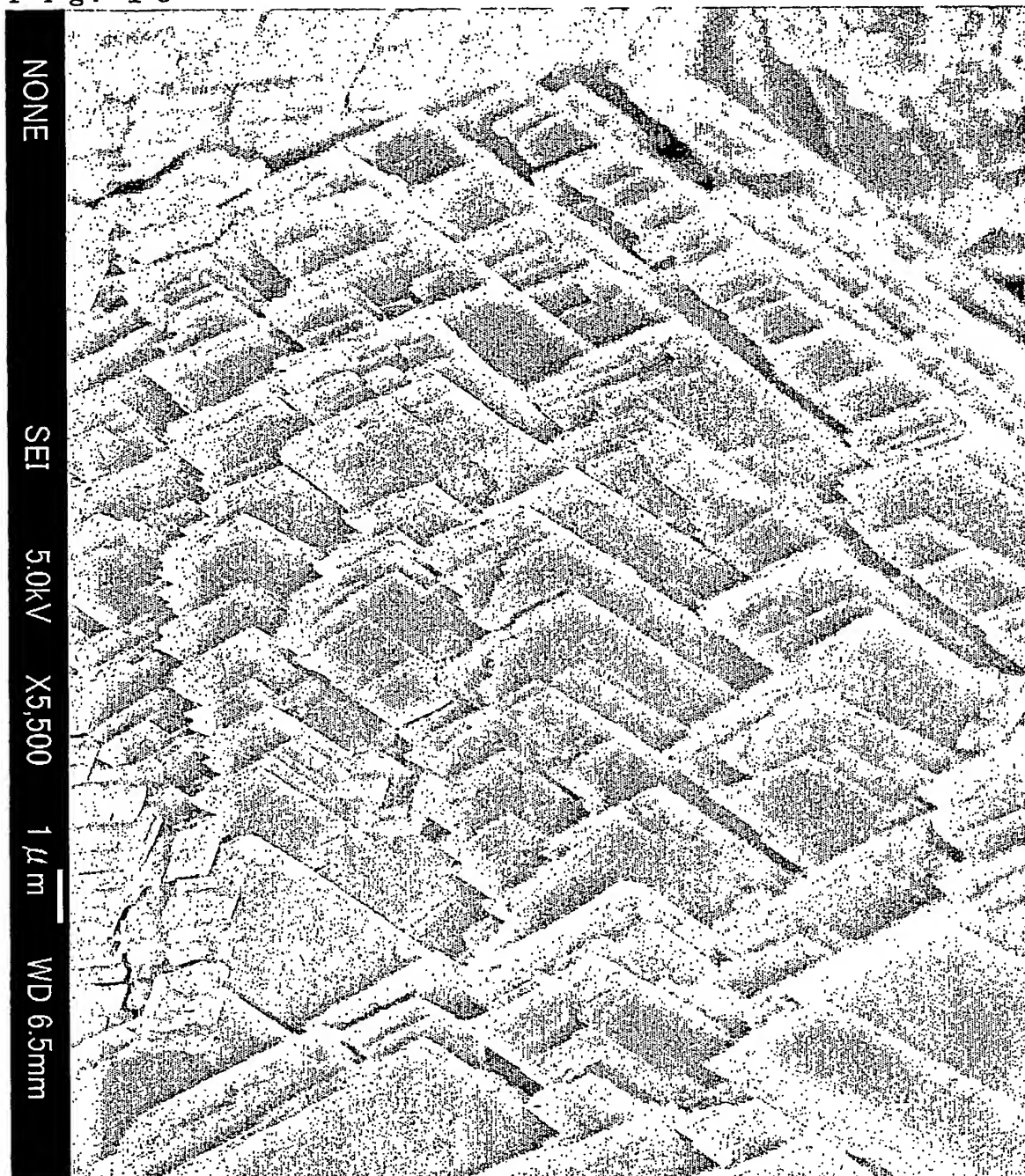
9/25

Fig. 9



10/25

Fig. 10



11/25

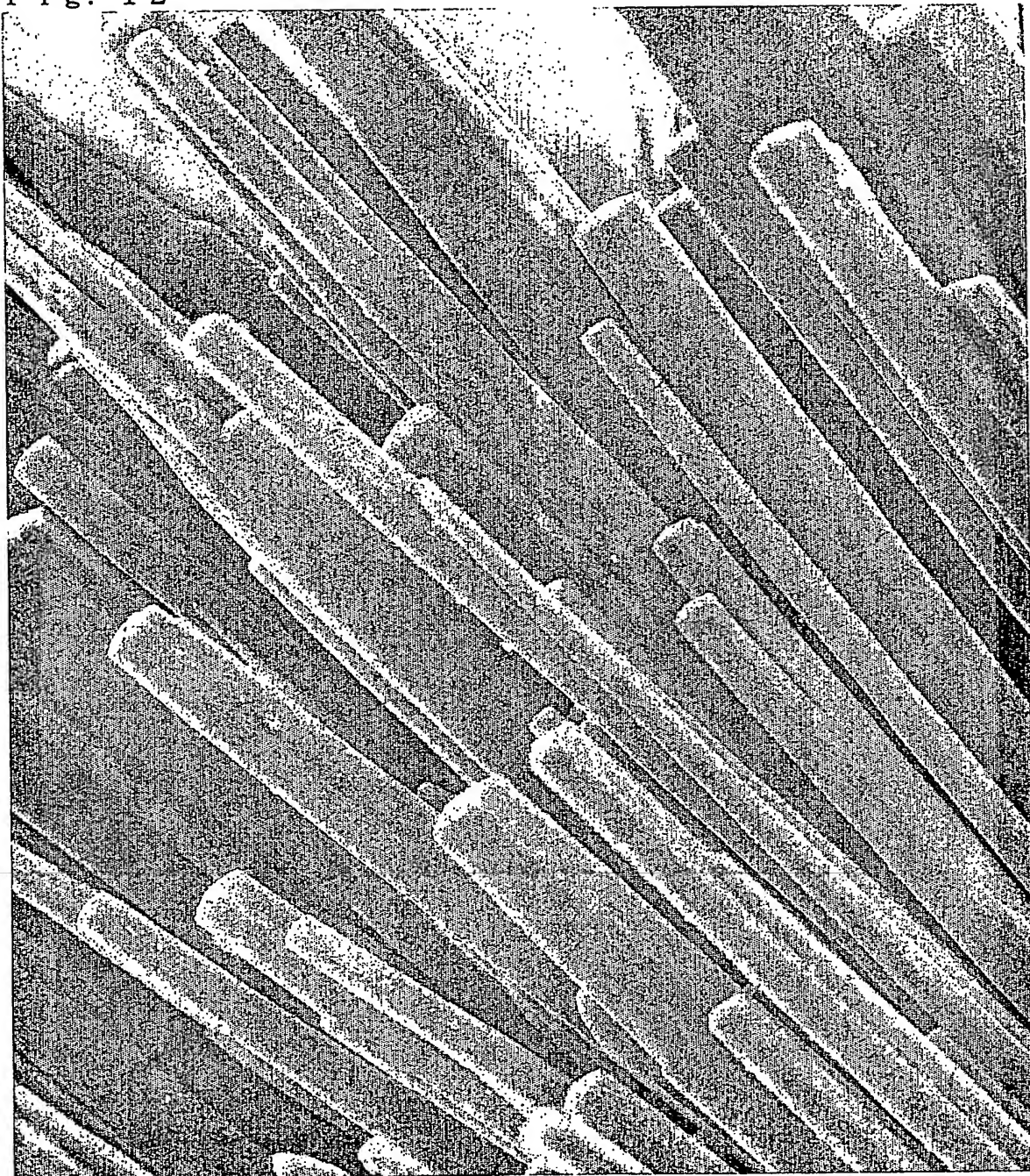
Fig. 11





12/25

Fig. 12





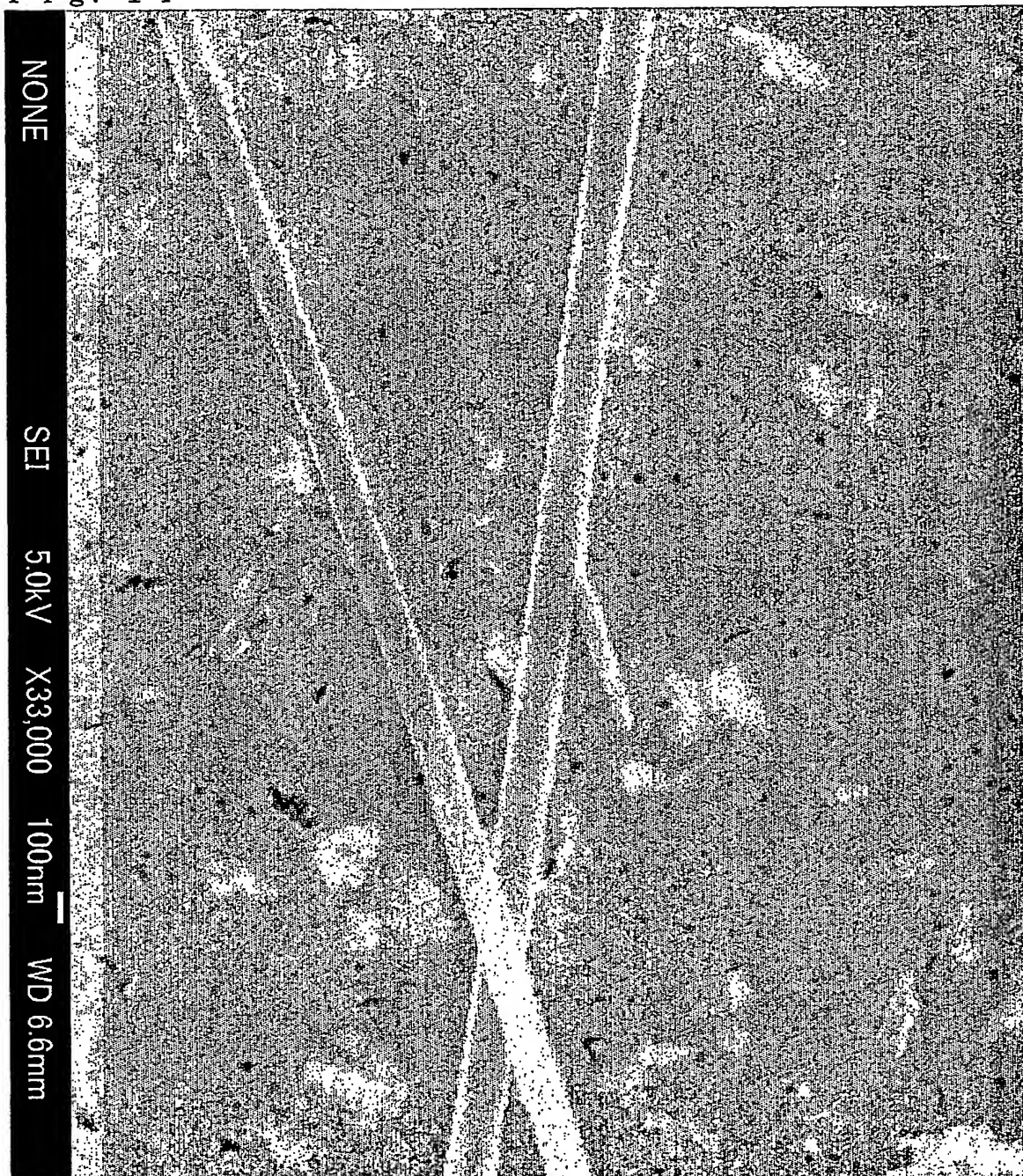
13/25

Fig. 13



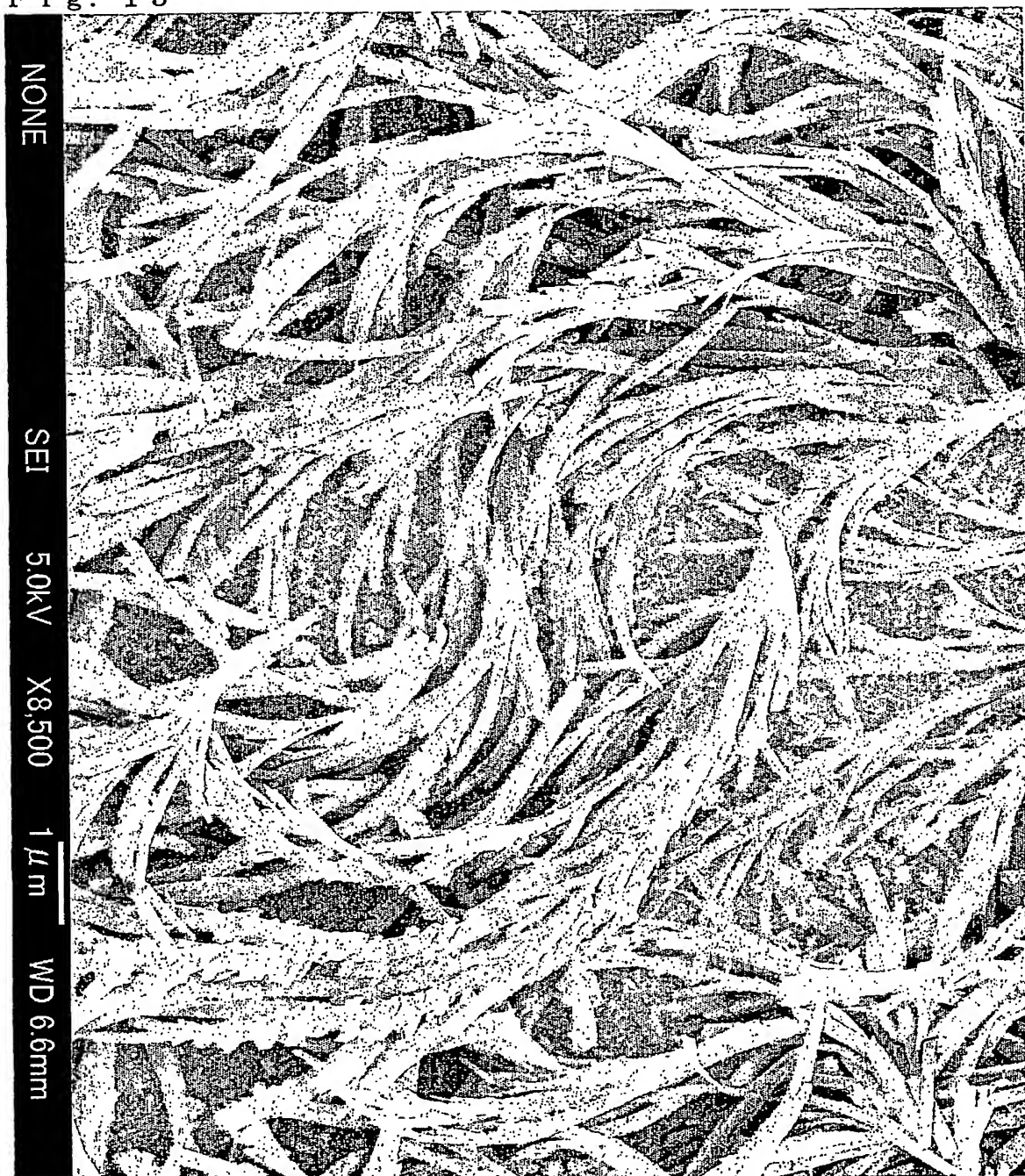
14/25

Fig. 14



15/25

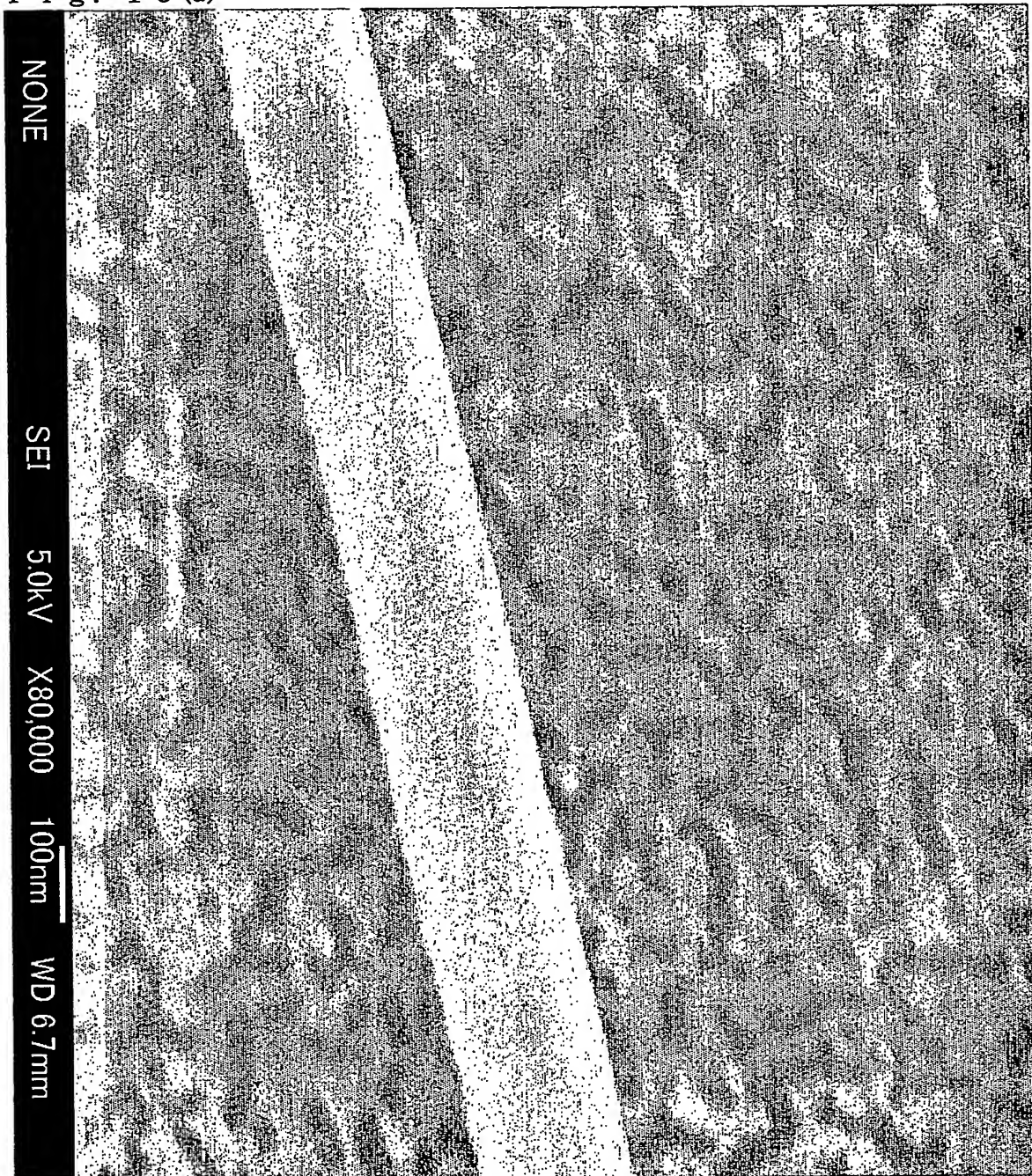
Fig. 15





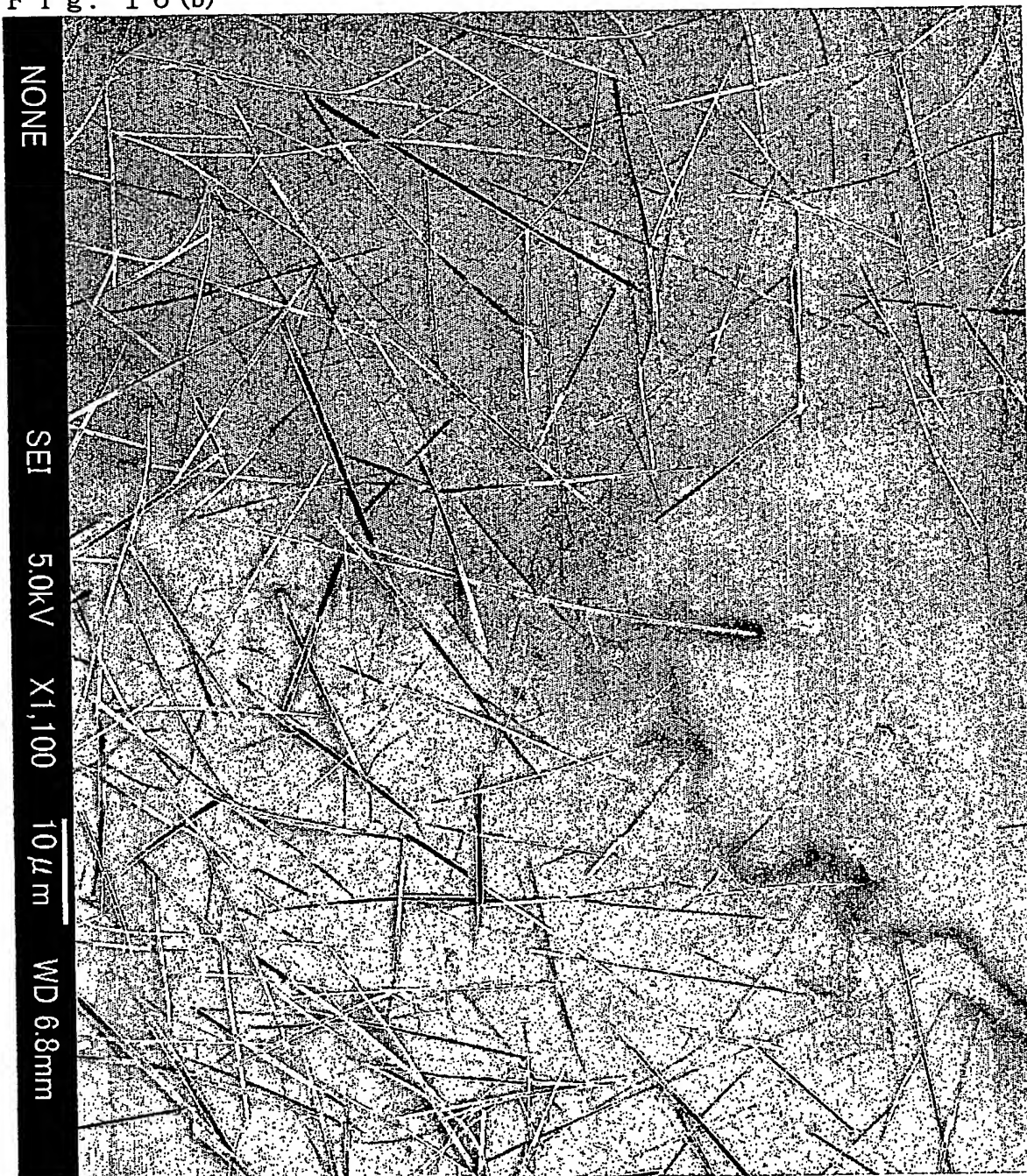
16/25

Fig. 16(a)



17/25

Fig. 16 (b)



18/25

Fig. 17

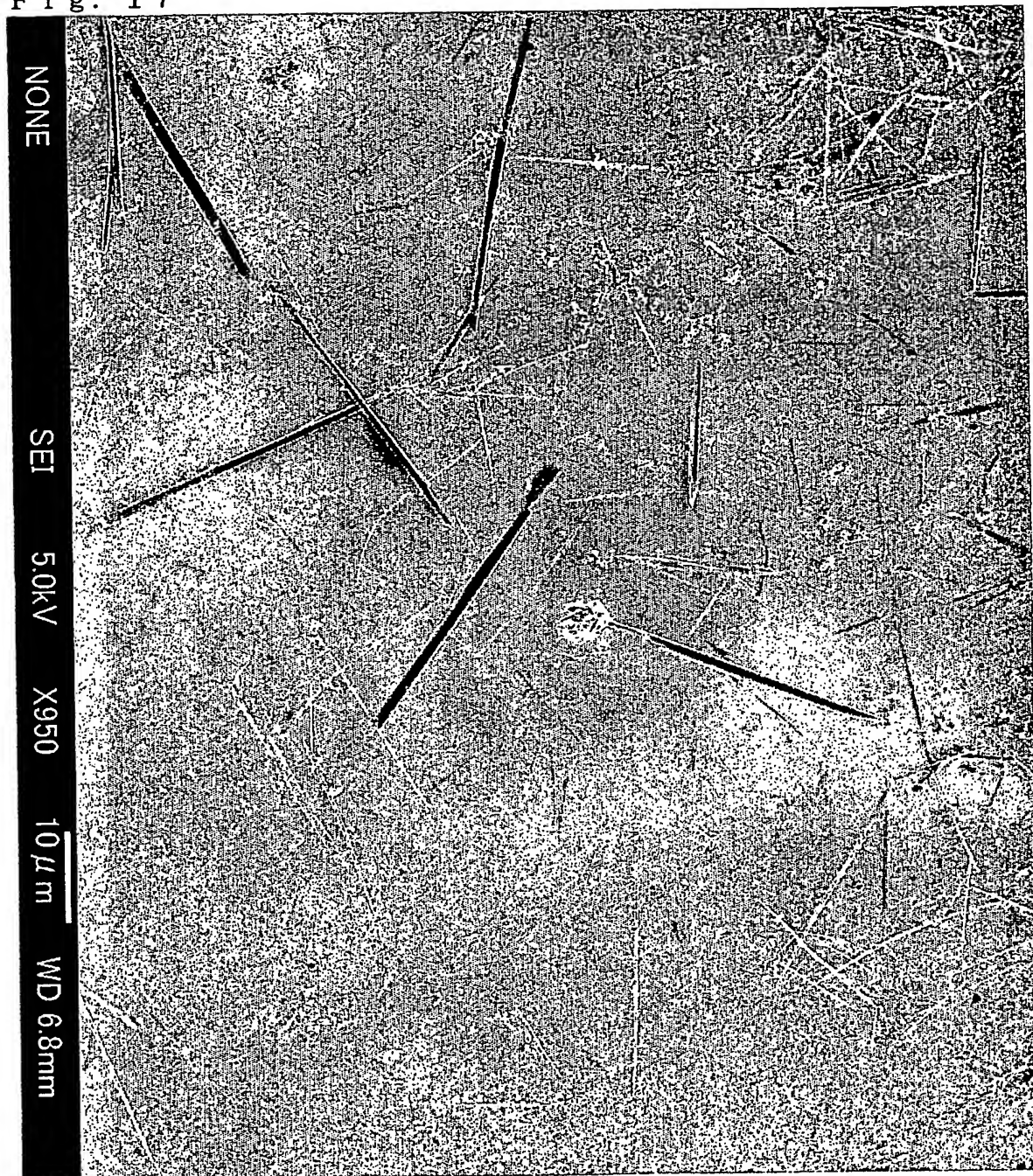
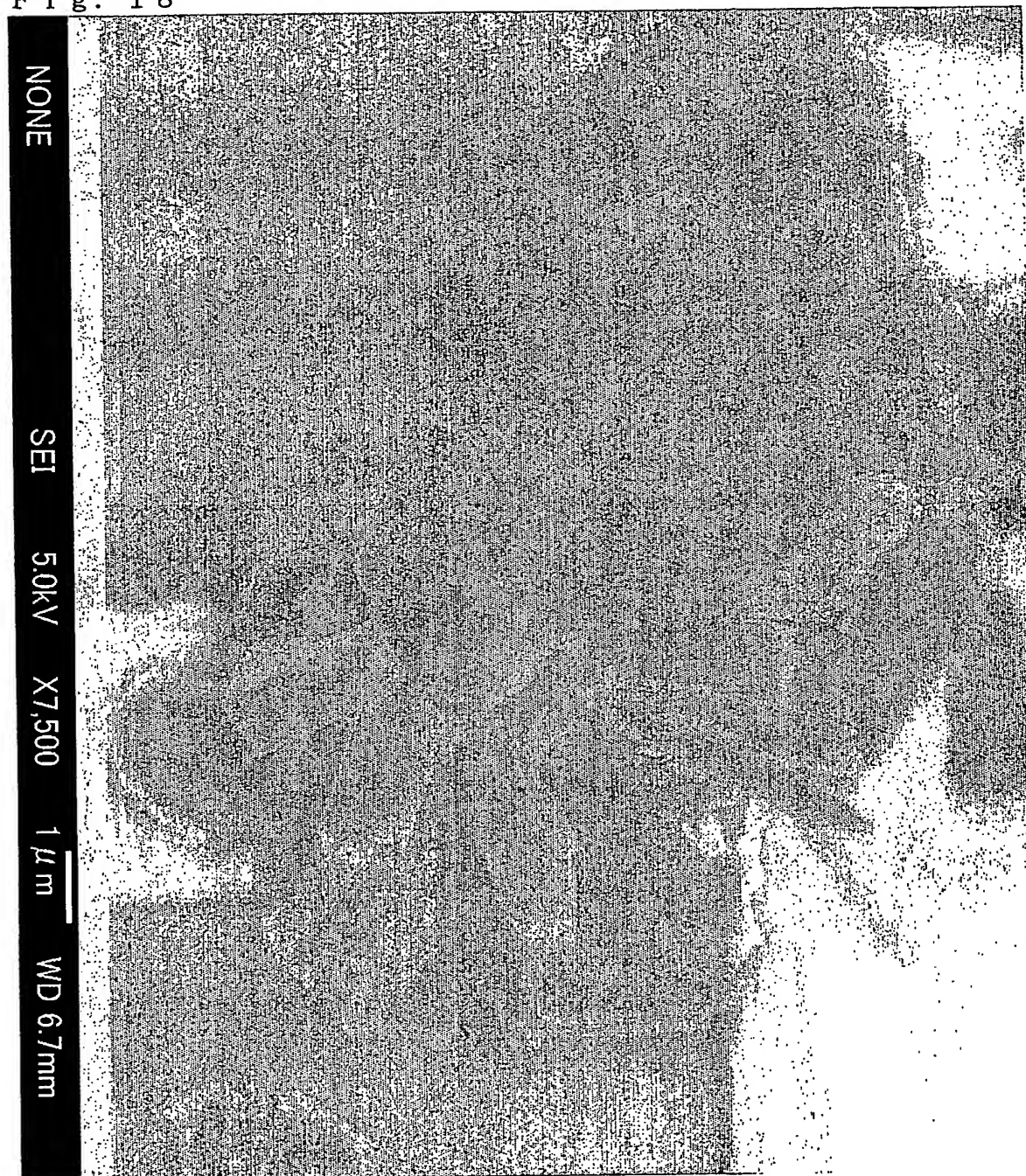




Fig. 18



20/25

Fig. 19





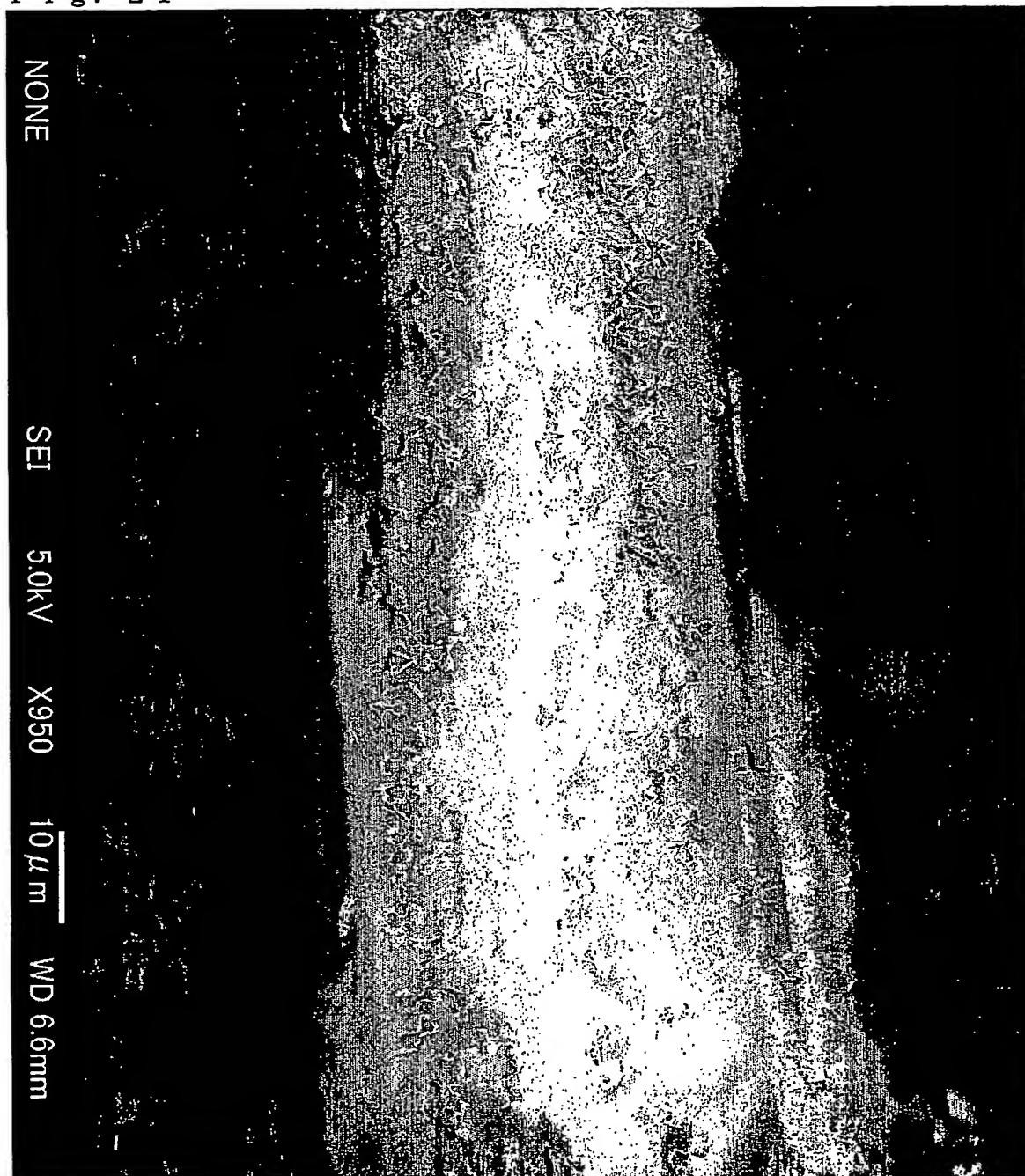
21/25

Fig. 20



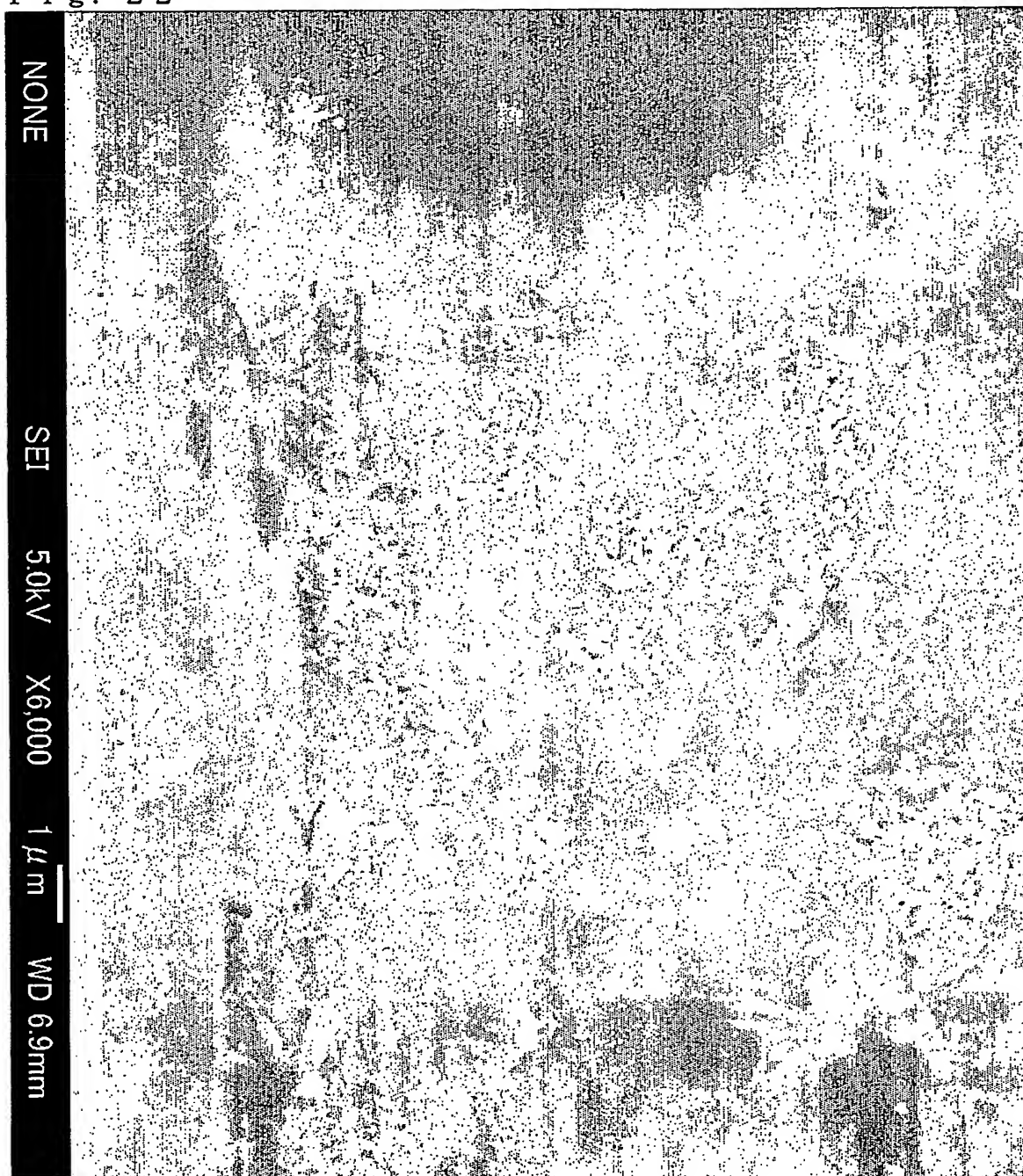
22/25

Fig. 21



23/25

Fig. 22



24/25

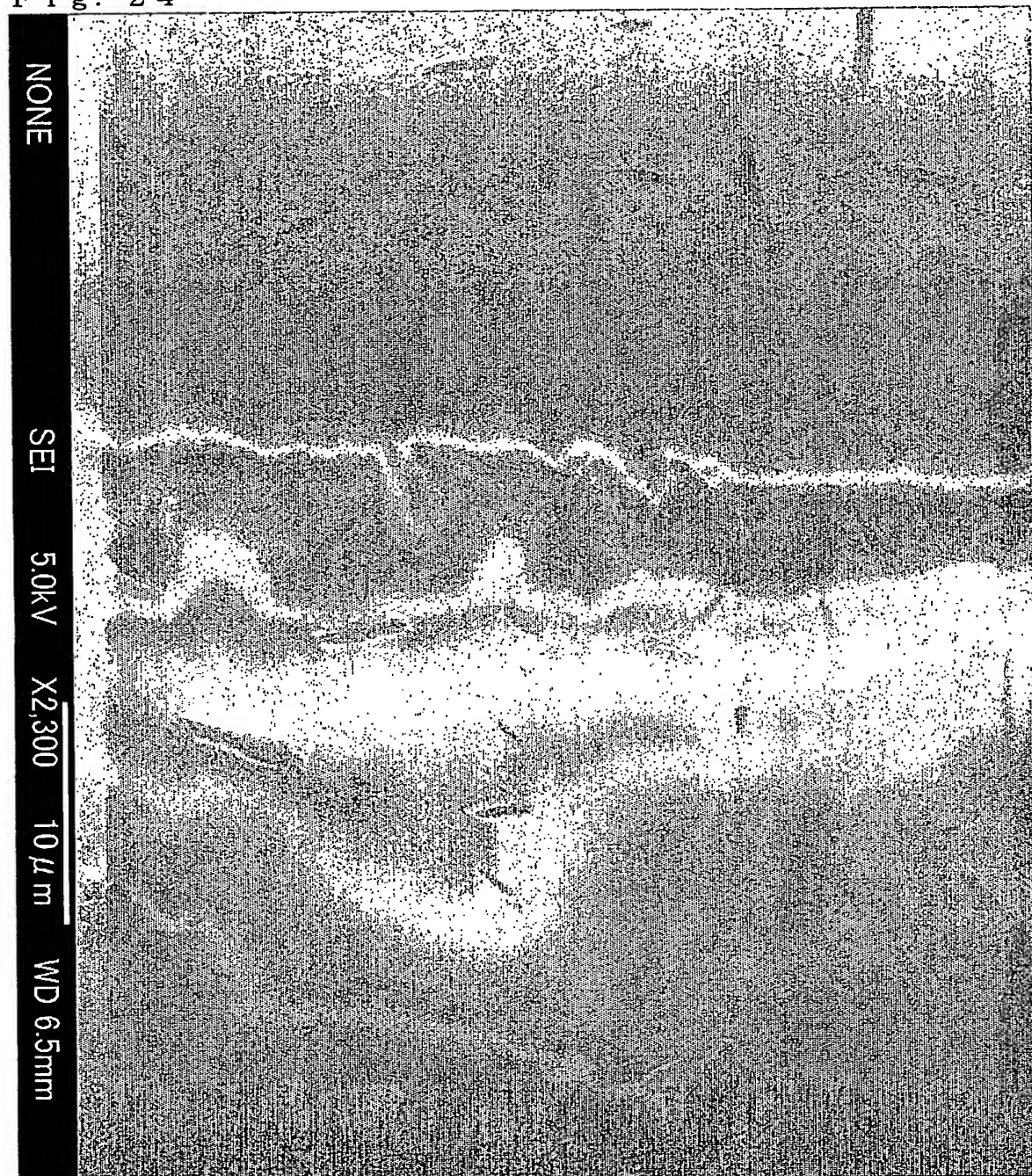
Fig. 23





25/25

Fig. 24



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/02713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B82B3/00, C25B3/00, H01L21/3205, 29/06, 29/66, 29/786,  
51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B82B1/00-3/00, C25B1/00-9/04, 9/10, 13/00-15/08,  
11/00-11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Web of Science (electrocrySTALLIZATION SAME substrate\*),  
((wafer\* OR substrate\*) SAME (two electrodes))

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 93/22480 A1 (ISIS INNOVATON LTD.), 11 November, 1993 (11.11.93), The whole document (especially page 3, lines 24 to 31; page 4, lines 7 to 17) & EP 637344 A & JP 07-508071 A & US 5667667 A	1-10 13-19
X	JP 2001-207288 A (Canon Inc.), 31 July, 2001 (31.07.01), Par. Nos. [0031] to [0037] (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 June, 2003 (10.06.03)

Date of mailing of the international search report  
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02713

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Journal of Materials Chemistry, Vol.8, No.7, pages 1567 to 1570 H. HASEGAWA et al., "A highly conducting partially oxideized salt of axially substituted phthalocyanine. Structure and physical properties of TPP[Co(Pc)(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> {TPP=tetraphenylphosphonium, [Co(Pc)(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> =dicyano(phthalocyaninato)cobalt (III)}, 1998 July, the whole document	13-19
X Y	Journal of the American Chemical Society, Vol.121, No.28, pages 6664 to 6667 L. Ruhlmann et al., "A Polycationic Zinc-5, 15- dichlorooctaethylporphyrinate-viologen Wire", 21 July, 1999 (21.07.99), the whole document	11 13-19
X	US 2001/0018515 A1 (KOBUE et al.), 30 August, 2001 (30.08.01), The whole document & JP 2001-213883 A	11,12
X	WO 93/25003 A1 (Yale University), 09 December, 1993 (09.12.93), Page 9; page 26, line 10 to page 27, line 13 & EP 643883 A & JP 08-501411 A & US 5589692 A	11,12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02713

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1-10, 13-19:

Inventions relating to an electrolytic device comprising two electrodes provided on a substrate. (Invention group 1)

2. claims 11, 12:

Inventions relating to a molecular aggregate consisting of an organic compound having a  $\pi$  electron system. (Invention group 2)

The above invention groups 1 and 2 respectively have no matter applicable to a special technical feature specified in PCT Rule 13.2.

Therefore, requirement of unity of invention is not fulfilled between the above invention groups 1 and 2.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B82B3/00, C25B3/00  
H01L21/3205, 29/06, 29/66, 29/786, 51/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B82B1/00-3/00  
C25B1/00-9/04, 9/10, 13/00-15/08, 11/00-11/20

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Web of Science (electrocrystallization SAME substrate\*),  
((wafer\* OR substrate\*) SAME (two electrodes))

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 93/22480 A1 (ISIS INNOVATON LIMITED) 1993.11.11 the whole document (especially p.3 lines24-31, p.4 lines7-17) & EP 637344 A & JP 07-508071 A & US 5667667 A	1-10
Y		13-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 秀樹



2M

3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-207288 A(キャノン株式会社) 2001. 07. 31 [0031]-[0037], (ファミリーなし)	1
Y	Journal of Materials Chemistry, Vol. 8, No. 7, p. 1567-1570 H. Hasegawa et. al., "A highly conducting partially oxideized salt of axially substituted phthalocyanine. Structure and ph ysical properties of TPP[Co(Pc) (CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> {TPP=tetraphenylphospho nium, [Co(Pc) (CN) <sub>2</sub> ]=dicyano(phthalocyaninato) cobalt(III)} 1998. 07 the whole document	13-19
X	Journal of the American Chemical Society, Vol. 121, No. 28, p. 6664-6667 L. Ruhlmann et. al., "A Polycationic Zinc-5, 15-dichlorooctaeth ylporphyrinate-viologen Wire" 1999. 07. 21 the whole document	11
Y		13-19
X	US 2001/0018515 A1(KOBUKE et. al.) 2001. 08. 30 the whole document & JP 2001-213883 A	11, 12
X	WO 93/25003 A1(Yale University) 1993. 12. 09 p. 9, p. 26 line10-p. 27 line13 & EP 643883 A & JP 08-501411 A & US 5589692 A	11, 12

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 請求の範囲 1-10, 13-19 :  
基板上に設けられた2本の電極からなる電解装置に関わる発明である。(発明群1)
2. 請求の範囲 11, 12 :  
 $\pi$ 電子系をもつ有機化合物から成る分子集合体に関わる発明である。(発明群2)

上記発明群1及び2は、それぞれの関係において、PCT規則13.2に規定する特別の技術的特徴に該当する事項を有しない。

よって、上記発明群1及び2の間で、発明の単一性は満たされていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**